

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-LOUISE GALEN

Pharmacien

Chef de travaux à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

1^{re} THÈSE

SUR LE SÉLÉNIATE DE CUIVRE.

Ses hydrates et ses dérivés basiques.

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 novembre 1965 devant la Commission d'Examen

MM. A. POTIER,	Professeur,	Président.
C. BOUHET,	Professeur	} Examinateurs.
J. SALVINIEN,	Professeur	
R. DOLIQUE,	Professeur	
à la Faculté de Pharmacie		

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1965

SUR LE SÉLÉNIATE DE CUIVRE

Ses hydrates et ses dérivés basiques

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-LOUISE GALEN

Pharmacien

Chef de travaux à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

1^{re} THÈSE

SUR LE SÉLÉNIATE DE CUIVRE.

Ses hydrates et ses dérivés basiques.

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 novembre 1965 devant la Commission d'Examen

MM. A. POTIER,	Professeur,	Président.
C. BOUHET,	Professeur	} Examinateurs.
J. SALVINIEN,	Professeur	
R. DOLIQUE,	Professeur	
à la Faculté de Pharmacie		

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1965

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen :

B. CHARLES.

Assesseurs :

R. JOUTY.

J. FALGUEIRETTES.

Doyen honoraire :

P. MATHIAS.

Professeurs honoraires :

MM

R. JACQUES.

M. CASTERAS.

E. CARRIÈRE.

E. TURRIÈRE.

J. SOULA.

G. DENIZOT.

J. GRANIER.

Professeurs titulaires

MM.

M. MOUSSERON, Chimie.

L. EMBERGER, Botanique.

Ch. BOUHET, Physique.

P. MATHIAS, Zoologie et Biologie générale.

J.P. ROIG, Physique.

P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie.

Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie générale.

Mlle G. CAUQUIL, Chimie.

G. COUCHET, Mécanique supérieure.

J. SALVINIEN, Chimie-Physique.

Mlle A.M. VERGNOUX, Physique.

J. AVIAS, Géologie.

P. VIÈLES, Chimie.

J. RABINOVITCH, Physique (C.S.U.).

E. KAHANE, Chimie biologique.

J.J. MOREAU, Mécanique rationnelle.

B. CHARLES, Mathématiques pures.

J. MOTTE, Botanique.

R. JOUTY, Physique.

R. LEGENDRE, Zoologie.

C. CHALIN, Physique.

I. ASSENMACHER, Physiologie animale.

B. PISTOULET, Physique.

Ch. ROUMIEU, Analyse Supérieure.

A. POTIER, Chimie minérale.

R. LAFONT, Physique.

R. JACQUIER, Chimie.

J. FALGUEIRETTES, Minéralogie.

Mme J. CHARLES, Mathématiques.

P. CAILLON, Physique.

J. ROUZAUD, Chimie.

Ch. SAUVAGE, Botanique.

P. DUMONTET, Physique.

H. CHRISTOL, Chimie.

Professeurs sans chaire :

Mme M. DE POUQUES, Botanique (C.S.).

P. MURAUOR, Géophysique Appliquée.

Mme M. LAFON, Mathématiques.

M. MATTAUER, Géologie.

G. TOURNÉ, Chimie.

L. EUZET, Zoologie (C.S.U.).

J. RÉMY, Géologie.

Mme G. VERNET, Biologie Animale.

H. ANDRILLAT, Astronomie.

P. DEMANGEON, Géologie.

A. BONNET, Botanique.

J.P. LAFON, Mathématiques.

C. DELOUPY, Physique.

L. GRAMBAST, Botanique.

M. SAVELLI, Physique.

Maîtres de Conférences :

Mlle N. PIREYRE, Botanique.

Mme DUBOUL-RAZAVET, Géologie (C.S.).

E. GROUBERT, Physique.

Mme H. GUASTALLA, Biologie Physico-Chimie.

A. STEINER, Psychophysiologie.

G. LAMATY, Chimie.

R. GAUFRES, Chimie.

F. PROUST, Géologie.

A. BASSOMPIERRE, Physique.

A. MARTINEAU, Mathématiques.

R. MARTY, Physiologie Animale.

M. MAURIN, Chimie.

J. SOULIER, Chimie (C.S.U.).

J. PARIS, Biologie animale (C.S.U.).

P. MOLINO, Mathématiques (C.S.U.).

N. ROBY, Mathématiques (C.S.U.).

Chargés d'Enseignement :

MM.

M. LEFRANC, Mathématiques.

A. STURER, Mathématiques.

Mlle A. BAILLETTE, Mathématiques (C.S.).

L. CECCHI, Physique (C.S.U.).

M. BOUGNOT, Physique.

Secrétaire Principal :

E. SIAU.



A MON MAÎTRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR DOLIQUE

Professeur de Chimie minérale et de Pharmacie industrielle
à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Directeur de l'Institut de Pharmacie industrielle de Montpellier

A MONSIEUR LE DOYEN GIROUX

Professeur de Pharmacie galénique et de Pharmacodynamie
à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GRANGER

Professeur de Chimie organique à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Directeur-adjoint de l'Institut de Pharmacie industrielle de Montpellier

A TOUS MES MAÎTRES
DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT - P R O P O S

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Montpellier sous la direction de Monsieur le Professeur DOLIQUE.

Aidée de ses conseils judicieux et des encouragements qu'il m'a toujours donnés, j'ai pu mener à bien ce travail.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard. Je suis heureuse de le remercier aussi de la confiance qu'il m'a témoignée en me chargeant d'un enseignement de Travaux pratiques.

Monsieur le Professeur POTIER m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur BOUHET d'avoir accepté de faire partie de mon Jury de thèse.

Que Monsieur le Professeur SALVINIEN qui a bien voulu me confier un deuxième sujet me permette de lui exprimer mes vifs remerciements.

Monsieur le Professeur DUVAL, Directeur de Recherches au C.N.R.S., m'a accueillie dans son laboratoire me permettant de réaliser la troisième partie de ce travail. Je lui exprime ainsi qu'à ses collaborateurs tous mes remerciements.

Je prie tous mes Maîtres de l'Université de Montpellier de croire à ma vive reconnaissance pour l'enseignement qu'ils m'ont donné et la bienveillance dont ils ont toujours fait preuve à mon égard.

INTRODUCTION

Le sélénium, situé comme le soufre dans la colonne VI de la classification périodique présente avec cet élément un certain nombre d'analogies. Leurs sels notamment ont de grandes ressemblances ; les sélénates, sélénites, sélénures et sélénocyanures sont en effet les homologues des sulfates, sulfites, sulfures et thiocyanures (thiocyanates, rhodanures ou rhodanates).

En vue de préciser et d'étendre cette analogie, notre Maître, Monsieur le Professeur DOLIQUE, Directeur de l'Institut de Pharmacie Industrielle de Montpellier, a fait entreprendre par ses élèves une série d'études comparatives entre les dérivés correspondants du soufre et du sélénium.

Ainsi la thèse de GENOIS [1] eut trait à la pyrolyse et à la réduction par l'hydrogène des sélénates de quelques métaux de la série dite magnésienne ; celle de COLLET [2] fut une contribution à l'étude des aluns séléniques et sulfuriques.

A notre tour une étude comparative entre le séléniate de cuivre et le sulfate correspondant nous a été proposée.

S'il fallait justifier ce choix, il suffirait de consulter le nouveau traité de Chimie minérale publié sous la direction de Paul PASCAL. L'article de J. ISABEY consacré au Sulfate comporte huit pages et cite environ cent trente références ; celui que le même auteur a réservé au Séléniate tient en moins d'une page où l'on trouve seulement... six références !

La première partie du travail présenté ici concerne les propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses du séléniate de cuivre.

Pour entreprendre une étude comparative valable entre le séléniate et le sulfate, nous avons été amenée, dans bien des cas, à refaire des mesures sur des solutions de sulfate, les valeurs de la littérature étant soit incomplètes, soit inutilisables comme résultant de conditions expérimentales différentes de celles que nous avons mises en œuvre pour le séléniate.

Dans la seconde partie de ce même travail, nous avons étudié les séléniates basiques de cuivre obtenus par action de la soude sur les solutions aqueuses du séléniate « neutre » de cuivre. Une étude expérimentale des sulfates basiques a été ici inutile, de nombreuses publications ayant paru dans ce domaine.

Nous avons enfin réalisé une étude thermogravimétrique du séléniate de cuivre pentahydraté et examiné par spectrophotométrie infrarouge les divers hydrates obtenus. Les résultats trouvés ont été comparés à ceux fournis par la littérature pour le sulfate de cuivre.

Le plan plus développé de ce travail est exposé *in fine* dans la table des matières.

P R E M I È R E . P A R T I E

Étude comparative
des solutions de séléniate
et de sulfate de cuivre de 20 à 50 °C

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE

I. — TERMINOLOGIE.

Au cours de l'étude bibliographique de ce travail, nous avons remarqué que la nomenclature des anions SeO_4 ne suivait pas la règle générale.

La nomenclature de chimie minérale publiée en 1957 par l'Union internationale de Chimie pure et appliquée indique en effet les points suivants [3] :

« Dans les groupes polyatomiques de composés minéraux, il existe généralement un atome caractéristique (comme dans ClO^-) ou central (comme dans ICl_4^-). Un groupe polyatomique de ce genre est qualifié de complexe et les atomes, radicaux ou molécules liés à l'atome caractéristique ou central sont appelés *coordinats*.

Lorsque le groupe complexe est chargé négativement, il doit être désigné en ajoutant le suffixe *ate* au nom de l'atome caractéristique ou central. »

« Tout nouvel élément métallique doit recevoir un nom se terminant par *ium*. »

Dans le tableau donnant la liste des noms usuels des éléments figurent aussi les noms à partir desquels doivent être formés les dérivés.

Par exemple : azote (nitrogène),
 cuivre (cuprum),
 soufre (sulfur).

L'application de ces règles souffre des exceptions.

Nous considérons plusieurs cas :

1^o Éléments dont le nom ne se termine ni par e ni par « ium ».
Ces éléments suivent en général cette règle : le zinc, le bismuth ou le plomb.

Mais l'arsenic, le soufre (sulfur) s'en écartent.

2^o Éléments dont le nom se termine par un e.

a) Éléments dont le nom est assez court : chlore, bore, titane...

Le nom de l'anion correspondant se forme en ajoutant le suffixe « ate » après suppression du e final : chlore, chlorate.

b) Éléments dont le nom est plutôt long : phosphore, manganèse, nitrogène...

Le suffixe « ate » remplace alors plusieurs lettres finales : phosphate, manganate, nitrate.

3^o Éléments dont le nom est terminé par « ium ».

Parmi ceux-ci nous avons relevé ci-après ceux qui sont susceptibles de donner des anions polyatomiques dont nous indiquons les noms :

sélénium	séléniate	vanadium	vanadate
silicium	silicate	niobium	niobate
aluminium	aluminat	uranium	uranate

Le tableau ci-dessus montre que généralement le nom de l'anion se forme à partir de celui de l'élément par substitution du suffixe « ate » au suffixe « ium ».

Le sélénium échappe seul à cette règle : en effet, seule la terminaison « um » est remplacée par « ate ».

Il semble donc que la langue anglaise soit, dans ce cas particulier, plus logique puisque SeO_4^{--} s'écrit selenate. Mais la nomenclature anglaise présente aussi des anomalies, AsO_4^{--} par exemple, ion arseniate en français et arsenate en anglais dérivant de l'arsenic dont le nom est le même dans les deux langues.

BERZELIUS dans la traduction française de son traité de chimie publiée en 1829 [4] écrit d'ailleurs sélénium, séléniate, silicium, silicate, arsenic, arséniate.

L'usage a donc prévalu en cette matière. Ce point a été souligné par l'Union internationale de Chimie pure et appliquée qui, en formulant les règles de nomenclature, a indiqué que « certains termes et certaines décisions qui y figurent dans un but d'uniformité puissent sans doute apparaître à l'expérience comme inacceptables dans certaines langues ».

II. — TECHNIQUE DE PRÉPARATION DES SELS.

A. — Préparation de l'acide sélénique.

Nous avons préparé l'acide sélénique par oxydation du sélénium en anhydride sélénieux et transformation de ce dernier en acide sélénique. La méthode de MEYER-MOLDENHAUER [5] modifiée par COLLET [2] constitue, à notre avis, une méthode de choix.

Tandis que ces deux premiers auteurs oxydent le sélénium en anhydride sélénieux par l'acide nitrique, COLLET brûle dans un courant d'oxygène le sélénium placé à l'extrémité amont d'un long tube de verre pyrex.

L'anhydride sélénieux formé se condense en aval sur les parois froides du tube sous la forme de fines aiguilles blanches : on se débarrasse ainsi des impuretés du sélénium moins volatiles.

TYREE et MARVIN [6] préconisent aussi cette méthode en y apportant toutefois une modification efficace : l'introduction d'un tampon d'asbeste platinée au voisinage de la nacelle contenant le sélénium ; ils obtiennent ainsi un anhydride sélénieux parfaitement blanc.

En effet, au cours de certaines préparations d'anhydride sélénieux, nous avons obtenu un anhydride sélénieux rosé parce que souillé de sélénium rouge au contact de la paroi de verre. GENOIS [1] a également observé cette formation de sélénium. Selon cet auteur, la réduction de l'anhydride sélénieux en sélénium ne serait pas due à la nature de la paroi, le pyrex n'étant pas un verre plombé réducteur, mais plutôt à la présence de matières organiques entraînées par le courant gazeux.

Nous avons préparé cependant un anhydride sélénieux parfaitement blanc en interposant de part et d'autre de la nacelle un tampon de coton de verre. Le tube de verre était, à ce niveau, entouré d'amiante et chauffé. La vitesse du courant d'oxygène était faible afin d'éviter l'entraînement des vapeurs de sélénium.

Après dissolution dans l'eau, l'anhydride sélénieux est oxydé en acide sélénique par l'acide chlorique obtenu lui-même par addition d'acide sulfurique à un léger excès de chlorate de baryum. Par chauffage au bain-marie, le chlore se dégage et un peu de séléniaté de baryum précipite. Quand le dégagement de chlore est terminé, on filtre sur entonnoir en verre fritté et concentre sous pression réduite (20 à 40 mm de mercure), d'abord à feu nu, puis au bain d'huile sans dépasser 150°. On étend la solution de deux à trois fois son volume d'eau. Cette dilution est fortement exothermique. La faible quantité de séléniaté de baryum restante précipite. On attend 24

heures. On filtre et concentre sous pression réduite comme ci-dessus. On obtient un liquide visqueux qui, par refroidissement, donne des cristaux d'acide sélénique monohydraté $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

B. — Préparation des sels.

Nous avons préparé le séléniate de cuivre en ajoutant à une solution d'acide sélénique pur de l'oxyde de cuivre en quantité légèrement supérieure à la valeur théorique pour éviter la formation de sels acides. Au cours de cette neutralisation, le mélange était constamment agité et chauffé au bain-marie en évitant de dépasser 45° , température à laquelle apparaît un sel pulvérulent vert. Après filtration, nous avons concentré les solutions au bain-marie, toujours à température inférieure à 45° . Les beaux cristaux bleus de pentahydrate obtenus ont été purifiés par cristallisations successives.

Les divers lots de cristaux ont été analysés et leur formule vérifiée.

Le sulfate de cuivre employé était le sulfate de cuivre R.P. cristallisé pour analyse.

III. — DOSAGES.

Dosage de l'ion sélénique.

A titre de contrôle, nous avons fréquemment effectué le dosage de l'ion sélénique en deux temps :

a) Sur la prise d'essai initiale, réduction de l'acide sélénique en acide sélénieux par l'acide chlorhydrique : le chlore ainsi dégagé barbote dans une solution d'iodure de potassium et libère une quantité correspondante d'iode que l'on dose par le thiosulfate de sodium [7].

b) Sur les solutions provenant de la réduction du séléniate par l'acide chlorhydrique et précipitation du sélénium métalloïdique par action de l'anhydride sulfureux. Le précipité filtré, lavé, est séché pendant une heure à 110° , puis pesé.

Dosage de l'ion cuivre.

Nous avons effectué un dosage électrolytique avec électrodes en platine (cathode fixe, anode tournante) en présence d'acide sulfurique et d'acide nitrique dans les conditions recommandées par LASSIEUR [8].

Pour éviter en fin d'électrolyse un dépôt de sélénium sur la cathode, dépôt susceptible d'entraîner un taux de cuivre erroné par excès, nous avons presque toujours, dans les solutions soumises

à l'électrolyse, éliminé au préalable le sélénium par réduction du séléniate en sélénium élémentaire et filtration, puis, nous avons chassé du filtrat l'acide chlorhydrique introduit lors de la réduction de l'acide sélénique ; une simple évaporation à sec au bain de sable, suivie de la reprise par quelques centimètres cubes d'eau et un centimètre cube d'acide sulfurique et d'une nouvelle évaporation à sec, permet d'opérer en toute sécurité.

Cette élimination de l'acide chlorhydrique étant longue, nous avons parfois effectué aussi un dosage électrolytique du cuivre directement dans les solutions de séléniate ; le dépôt de cuivre devient alors, en fin d'électrolyse, noirâtre au bas de la cathode.

Cependant, si l'on effectue, sur deux parties aliquotes d'une même solution, le dosage du cuivre selon l'une ou l'autre de ces techniques, les résultats obtenus concordent aux erreurs d'expériences près (balance sensible au 1/10 mg près, — erreur absolue sur les poids obtenus par double pesée : 1 mg). Il semble donc que la coloration noire observée n'introduise pas d'erreur sensible sur le dosage du cuivre contrairement à l'opinion de KLEIN [9] ou de G.-B. MACALPINE et L.-O. SAYCE [10], d'après lesquels le dépôt de sélénium sur la cathode en fin d'électrolyse, cause de cette coloration, donnerait une teneur en cuivre trop élevée.

IV. — TECHNIQUES GÉNÉRALES DE PRÉPARATION DES SOLUTIONS.

A. — Préparation des solutions non saturées de sulfate de cuivre et de séléniate de cuivre.

Ces solutions ont été préparées par dilutions successives, avec de l'eau distillée et à une température voisine de 20 °C, d'une solution-mère concentrée.

Cette dernière était obtenue elle-même par pesée du sel et dissolution, dans un ballon jaugé, avec de l'eau distillée. Une vérification du titre était effectuée par un dosage électrolytique du cuivre.

Chaque solution ainsi obtenue était mise dans un thermostat à la température de l'expérience jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit réalisé.

B. — Préparation des solutions saturées de séléniate de cuivre.

La méthode employée a été celle indiquée par le Professeur CORNEC [11] et décrite par HERING [12]. Les cristaux de séléniate de cuivre pentahydratés et l'eau distillée étaient mis en contact dans une éprouvette en verre pyrex obturée par un bouchon de caoutchouc.

Ce bouchon était percé de deux orifices, l'un central, laissant passer un agitateur en verre, l'autre latéral destiné aux prélèvements de la solution.

Cette éprouvette alors plongée dans un thermostat réglé au $1/10^{\text{e}}$ de degré près, le mélange était fréquemment agité et le progrès de la saturation suivi par mesure de l'indice de réfraction et de la densité.

Cependant, comme KLEIN [13], nous avons considéré la saturation obtenue lorsque la différence entre deux mesures de densité effectuées à 24 heures d'intervalle n'était pas supérieure à une unité de la troisième décimale.

En général, une agitation de trois heures environ permettait d'atteindre la saturation.

CHAPITRE II

ÉTUDE DENSIMÉTRIQUE DES SOLUTIONS DE SÉLÉNIATE ET DE SULFATE DE CUIVRE ENTRE 20° ET 50 °C

A. — Mesure de la densité.

La densité des solutions étudiées a été mesurée avec la pipette de CORNEC-COTTET [II]. Cette pipette comprend un réservoir, d'une capacité de 2 ml environ, limité de part et d'autre par un capillaire. La tension superficielle intervenant, le liquide se trouve, après aspiration jusqu'au capillaire supérieur, retenu dans ce réservoir sans qu'il soit nécessaire d'obturer avec l'index l'extrémité supérieure de la pipette.

Les densités de ces différentes solutions sont déterminées par rapport à l'eau à 4 °C. Nous avons donc mesuré la densité de la solution par rapport à l'eau à la même température et multiplié le résultat obtenu par la densité de l'eau à la température considérée, selon la formule :

$$d_4^t = \frac{\text{poids de la solution dans la pipette à } t^0}{\text{poids de l'eau dans la pipette à } t^0} \times \text{densité de l'eau à } t^0$$

Approximation de la mesure

La précision de nos mesures est de l'ordre de 1 pour 1000.

B. — Densité des solutions en fonction de la concentration
à température constante.

Une observation préliminaire s'impose ici relativement à la concentration des solutions que nous nous proposons d'étudier.

En matière de « concentration », de très nombreuses définitions peuvent certes être utilisées : c'est affaire de contrat entre le rédacteur et ses lecteurs, ces derniers tolérant fréquemment sous couvert d'un soi-disant intérêt pratique, la plus grande fantaisie dans la désignation des quantités respectives des constituants en présence.

Dans cette étude, nous appellerons concentration c de la solution en sel dissous le *rapport* entre le nombre de molécules de sel dissous et le nombre *total* des molécules constituant la solution (molécules de solvant + molécules de sel dissous).

La concentration c ainsi définie ($0 < c < 1$), indépendante de tout système d'unités pondérales ou volumiques nous paraît dotée d'un sens physico-chimique que nos propres lecteurs, pensons-nous, apprécierons.

Lorsque, pour faciliter la comparaison de résultats personnels avec d'anciens travaux, nous serons amenée à conserver une autre définition de la concentration, nous le préciserons.

Au chapitre IV, par exemple, la « concentration » d'une solution exprimera le nombre de grammes de sel dissous dans 100 grammes de *solution* ; cette grandeur sera représentée non plus par c , mais par S .

1° Densité des solutions de séléniate de cuivre en fonction
de la concentration à 20, 25, 30, 35, 40, 45 et 50 °C.

Nous avons, à chaque température, déterminé la densité de la solution saturée et celle de diverses solutions diluées dont la plus faible avait une concentration de 0,0001.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I ci-joint.

Les valeurs marquées d'un astérisque ont trait aux solutions saturées à la température correspondante.

Les valeurs entre parenthèses sont légèrement aberrantes ; elles ne se situent pas tout à fait sur les droites dont nous donnons les équations ci-après, la différence entre les densités ainsi calculées et les densités mesurées étant supérieure à 0,001 et égale en général à 0,002.

Dans la dernière ligne, nous indiquons les densités de l'eau trouvées dans la littérature [14].

TABEAU I

Densité d_4^t des solutions de séléniate de cuivre
en fonction de la concentration c.

Concentration de la solution	20	Températures (t) de la solution (en °C)					50
0,0262	—	—	—	—	—	—	(1,256*)
0,0236	—	—	—	—	—	1,240*	
0,0214	—	—	—	—	1,221*		
0,0198	—	—	—	1,204*			
0,0180	—	—	(1,188*)				
0,0162	—	(1,177*)					
0,0144	(1,159*)						
0,0135	(1,144)	(1,142)	(1,140)	1,139	(1,136)	1,133	1,132
0,0090	(1,095)	1,095	(1,095)	(1,093)	1,089	(1,088)	1,084
0,0045	1,047	1,047	1,042	1,044	(1,044)	1,039	1,036
0,0023	1,023	1,022	1,021	1,020	(1,019)	(1,016)	1,013
0,0011	1,009	1,009	1,008	1,005	1,006	(1,004)	(1,003)
0,0006	(1,003)	1,003	1,002	1,000	0,999	(0,998)	(1,001)
0,0003	(0,999)	(1,002)	(0,997)	0,997	0,996	0,993	(0,994)
0,0001	0,999	1,000	0,997	(0,997)	0,994	(0,990)	(0,990)
0,0000	0,998	0,996	0,996	0,995	(0,994)	0,991	(0,990)
0,0000	0,998	0,997	0,996	0,994	0,992	0,990	0,988

2° Densité des solutions de sulfate de cuivre en fonction
de la concentration à 20, 25, 30, 40 et 50 °C.

Les concentrations des solutions examinées étaient comprises
entre 0,0178 et 0,0001.

Le tableau II ci-joint donne les résultats de nos mesures.

TABEAU II

Densité d_4^t des solutions de sulfate de cuivre
en fonction de la concentration c.

Concentration de la solution	20	Température (t) de la solution (en °C)				50
0,0221	1,185	—	—	—	—	—
0,0178	1,150	1,148	1,147	1,142	—	1,140
0,0111	1,093	—	—	—	—	—
0,0090	1,074	1,072	1,073	1,070	—	1,068
0,0045	1,035	1,036	1,035	(1,034)	—	1,027
0,0023	(1,015)	1,016	1,015	1,012	—	1,009
0,0011	1,008	1,006	1,004	(1,006)	—	0,998
0,0060	(1,001)	1,001	(1,002)	0,999	—	(0,996)
0,0003	0,999	0,999	0,997	0,998	—	0,992
0,0001	0,997	0,998	0,996	(0,996)	—	(0,991)
0,0000	0,998	(0,995)	0,995	(0,994)	—	0,989
0,0000	0,998	0,997	0,996	0,992	—	0,988

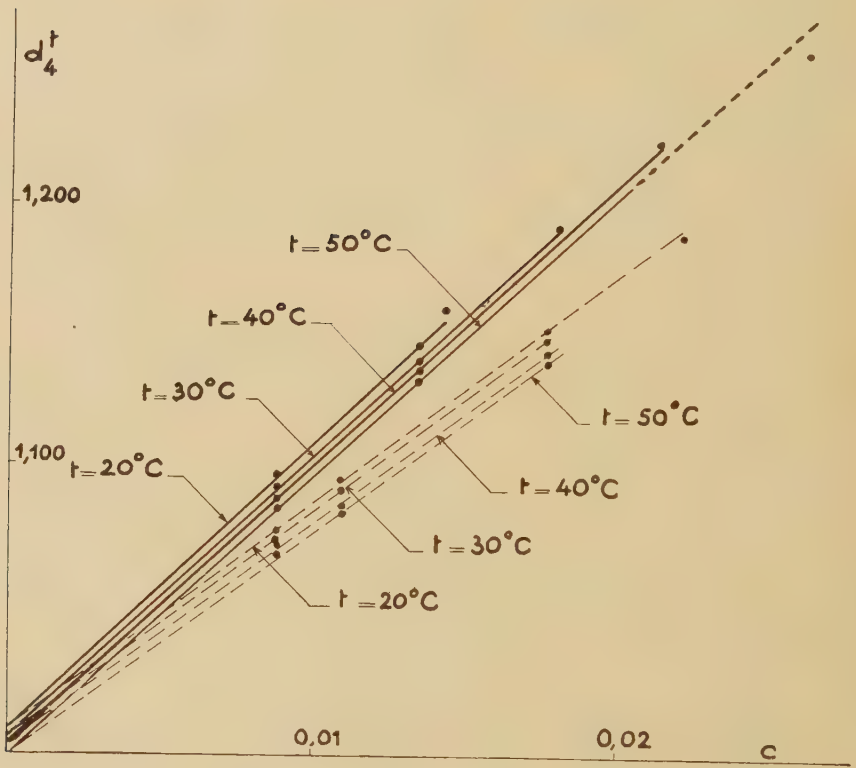
3^o Traduction des résultats. Représentations graphiques et équations.

Les graphiques I et II ci-joints montrent la relation entre la densité et la concentration à chaque température étudiée.

Ces graphiques appellent les remarques suivantes :

1^o Les variations de la densité d_4^t en fonction de la concentration c sont, à toutes les températures étudiées, linéaires et peuvent se mettre sous la forme :

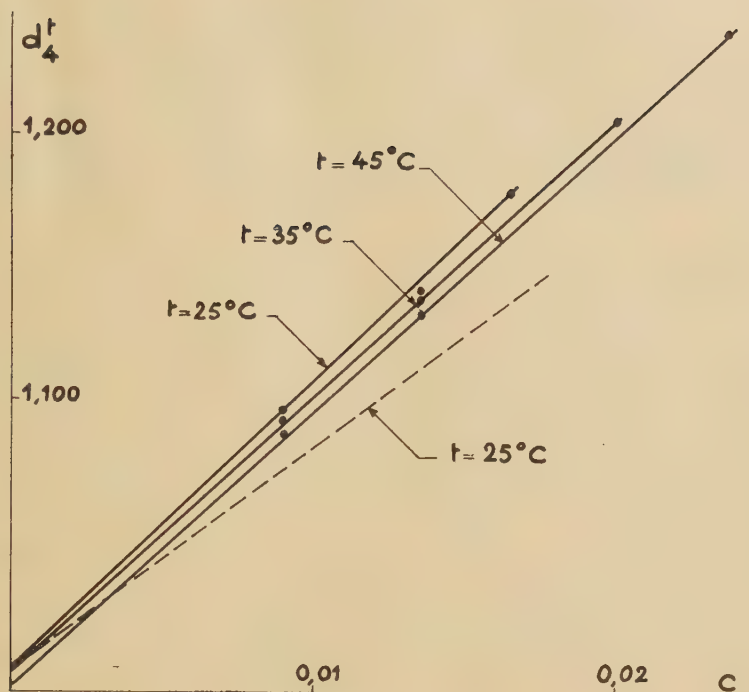
$$d_4^t = ac + b.$$



GRAPHIQUE I

Densité d_4^t des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre en fonction de la concentration c .

Les tracés continus concernent le séléniate ; les tracés discontinus le sulfate.



GRAPHIQUE II

Densité d_4^T des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre
en fonction de la concentration c .

Les tracés continus concernent le séléniate ; les tracés discontinus,
le sulfate.

Pour le séléniate de cuivre, les équations de ces droites sont
respectivement :

$$d_{4}^{20} = 11,0 c + 0,998$$

$$d_{4}^{25} = 10,9 c + 0,997$$

$$d_{4}^{30} = 10,8 c + 0,996$$

$$d_{4}^{35} = 10,8 c + 0,994$$

$$d_{4}^{40} = 10,6 c + 0,993$$

$$d_{4}^{45} = 10,6 c + 0,990$$

$$d_{4}^{50} = 10,6 c + 0,989$$

Cependant, comme le montrent le tableau III et le graphique I,
la densité de la solution saturée de séléniate de cuivre à 50 °C est
inférieure à celle calculée par l'équation $d_{4}^{50} = 10,6 c + 0,989$.

TABLEAU III

Ecart entre les résultats de l'expérience et du calcul pour la solution de séléniate de cuivre saturée à 50 °C.

Concentration de la solution en séléniate de cuivre à 50 °C	d_{40}^{50} mesurée	d_{40}^{50} calculée
0,0262	1,256	1,267

La différence entre ces deux valeurs peut s'expliquer de deux façons différentes :

— soit par la présence, à 50 °C, aux côtés de l'excès de séléniate de cuivre pentahydraté bleu, d'un sel puivérulent vert, produit de décomposition de ce dernier ;

— soit par la variation de la densité en fonction de la concentration, cette variation n'étant plus linéaire aux fortes concentrations obtenues aux températures élevées (sel plus soluble à chaud qu'à froid).

Les équations des droites relatives au sulfate de cuivre sont données ci-après :

$$d_{40}^{20} = 8,5 c + 0,998$$

$$d_{40}^{24} = 8,5 c + 0,997$$

$$d_{40}^{30} = 8,6 c + 0,995$$

$$d_{40}^{40} = 8,5 c + 0,992$$

$$d_{40}^{50} = 8,5 c + 0,989$$

Les densités des solutions aqueuses de sulfate de cuivre trouvées dans la littérature [15] sont en bon accord avec celles calculées par les équations que nous proposons (voir tableau IV ci-après). Dans

TABLEAU IV

Confrontation entre nos résultats personnels et les données anciennement connues relativement à la densité des solutions de sulfate de cuivre.

Concentration		Densité à 20 °C		Densité à 30 °C	
S	c	Littérature	Calculée	Littérature	Calculée
1	0,00109	1,008 ₆	1,007	1,005 ₈	1,004
2	0,00238	1,019	1,018	1,016 ₁	1,015
4	0,00467	1,040 ₁	1,038	1,037	1,035
6	0,00722	1,061 ₆	1,059	1,0585	1,057
8	0,00969	1,084	1,081	1,080 ₇	1,078
10	0,01244	1,107 ₁	1,104	1,103 ₅	1,102
12	0,01511	1,130 ₈	1,126	1,126 ₇	1,125
14	0,01808	1,154 ₄	1,152		
16	0,02097	1,180	1,177		
18	0,02420	1,206	1,204		

ce tableau, la concentration de la solution est exprimée de deux façons différentes :

— en g de sel dissous pour 100 g de solution ; soit S cette valeur ;

— par le rapport c entre le nombre de molécules de sel dissous et celui des molécules constituant la solution, comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, page 20.

Ces résultats relatifs à la variation linéaire de la densité en fonction de la concentration sont en accord avec ceux énoncés par CHARPY [16] sous la forme suivante :

« La densité d'une solution aqueuse d'un sel peut être sensiblement représentée par une fonction linéaire de la concentration à condition de définir cette concentration par le rapport du nombre de molécules du sel au nombre total de molécules du mélange (sel + eau). »

D'après la représentation graphique, nous voyons que, pour chacun des sels étudiés, la densité d'une solution donnée décroît lorsque la température s'élève.

Dans le cas de ces sels, en somme peu solubles dans l'eau, l'abaissement de la densité résultant de la dilatation du solvant par élévation de la température n'est pas compensée par une introduction suffisante de molécules salines dans la phase liquide du système.

Nous remarquons également que, pour une concentration donnée à une même température, la densité est plus élevée pour le séléniate que pour le sulfate. Cette constatation rejoint celle indiquée par CHARPY [17] : « Pour les solutions de chlorures d'une part, de sulfates d'autre part, la densité correspondant à une concentration donnée est d'autant plus forte que le poids moléculaire est plus élevé, à condition de représenter la concentration par le rapport du nombre de molécules de corps dissous au nombre total de molécules du mélange ». Par conséquent, cette remarque relative aux sels d'un même anion peut être étendue au cas où l'ion commun n'est plus l'anion mais le cation.

L'étude bibliographique de quelques sels tels que les séléniates et les sulfates alcalins [18], les phosphates et arsénates de sodium [19], [20], les halogénures de zinc [21], nous a conduit à des conclusions analogues à savoir :

— la variation linéaire de la densité en fonction de la concentration en solution diluée ;

— l'augmentation, pour une concentration donnée, de la densité de la solution avec le poids moléculaire du sel dissous.

De façon plus précise, il est à noter que le rapport des pentes des droites représentatives de la densité en fonction de la concentration dans le cas du séléniate et du sulfate de cuivre est égal au rapport des poids moléculaires de ces deux sels.

Nous avons en effet :

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Rapport des poids moléculaires} & \text{Rapport des pentes des droites} & \\
 & d_{20}^4 = a c + b & \\
 \frac{\text{CuSeO}_4}{\text{CuSO}_4} = \frac{206,5}{159,5} = 1,295 & \frac{11,0}{8,5} = 1,294 &
 \end{array}$$

Nous avons recherché si cette relation était générale et si elle se retrouvait pour les séléniates et sulfates alcalins, les phosphates et arsénates de sodium et les halogénures de zinc.

Les valeurs expérimentales données par CHARPY [22] nous ont permis d'effectuer une investigation semblable pour les chlorures et sulfates étudiés par cet auteur.

Le tableau ci-après rassemble les résultats de nos calculs.

TABLEAU V

Relation entre les poids moléculaires des sels dissous
et les pentes des droites $d_{20}^4 = a c + b$.

Couples considérés	Rapport des poids moléculaires	Rapport des pentes	t °C
CuSeO ₄	206,5	11,0	20
CuSO ₄	159,5 = 1,295	8,5 = 1,294	20
K ₂ SeO ₄	221	9,5	15
K ₂ SO ₄	174 = 1,270	7,5 = 1,267	15
Na ₂ SeO ₄	189	9,1	15
Na ₂ SO ₄	162 = 1,167	7,8 = 1,167	10
Na ₃ AsO ₄	207,9	12,2	17
Na ₃ PO ₄	164 = 1,266	9,0 = 1,371	15
Na ₂ HAsO ₄	185,9	9,2	14
Na ₂ HPO ₄	142 = 1,309	8,0 = 1,150	19

TABLeAU V (suite)

Relation entre les poids moléculaires des sels dissous
et les pentes des droites $d^t_4 = a c + b$.

Couples considérés	Rapport des poids moléculaires	Rapport des pentes	t °C
NaH ₂ AsO ₄	163,9	6,8	25
NaH ₂ PO ₄	120,0	4,7	25
	$\frac{163,9}{120,0} = 1,366$	$\frac{6,8}{4,7} = 1,447$	
Zn I ₂	319	14,70	20
ZnCl ₂	136	6,60	20
	$\frac{319}{136} = 2,346$	$\frac{14,70}{6,60} = 2,228$	
ZnBr ₂	225	10,95	20
ZnCl ₂	136	6,60	20
	$\frac{225}{136} = 1,654$	$\frac{10,95}{6,60} = 1,660$	
Zn I ₂	319	14,70	20
ZnBr ₂	225	10,95	20
	$\frac{319}{225} = 1,418$	$\frac{14,70}{10,95} = 1,343$	
K Cl	74,6	27,0	0
NH ₄ Cl	53,5	9,5	0
	$\frac{74,6}{53,5} = 1,393$	$\frac{27,0}{9,5} = 2,842$	
Na Cl	58,5	23,5	0
NH ₄ Cl	53,5	9,5	0
	$\frac{58,5}{53,5} = 1,093$	$\frac{23,5}{9,5} = 2,474$	
K Cl	74,6	27,0	0
Na Cl	58,6	23,5	0
	$\frac{74,6}{58,6} = 1,275$	$\frac{27,0}{23,5} = 1,149$	
BaCl ₂	208,2	10,25	0
CaCl ₂	110,9	5,25	0
	$\frac{208,2}{110,9} = 1,877$	$\frac{10,25}{5,25} = 1,952$	
Sr Cl ₂	158,6	7,75	0
Ca Cl ₂	110,9	5,25	0
	$\frac{158,6}{110,9} = 1,430$	$\frac{7,75}{5,25} = 1,476$	
Ba Cl ₂	208,2	1,025	0
Sr Cl ₂	158,6	0,775	0
	$\frac{208,2}{158,6} = 1,313$	$\frac{1,025}{0,775} = 1,323$	

TABLeAU V (suite)

Relation entre les poids moléculaires des sels dissous
et les pentes des droites $d^t_4 = a c + b$.

Couples considérés	Rapport des poids moléculaires	Rapport des pentes	t °C
Zn SO ₄	161,56	94,5	0
Mg SO ₄	120,44 = 1,341	70,5 = 1,342	
Cu SO ₄	159,36	91,3	0
Mg SO ₄	120,44 = 1,326	70,5 = 1,295	
Ni SO ₄	155,06	91,0	0
Mg SO ₄	120,44 = 1,287	70,5 = 1,291	
Mn SO ₄	151,06	81,5	0
Mg SO ₄	120,44 = 1,254	70,5 = 1,156	
Zn SO ₄	161,56	94,5	0
Mn SO ₄	151,06 = 1,070	81,5 = 1,160	
Cu SO ₄	159,56	93,5	0
Mn SO ₄	151,06 = 1,055	81,5 = 1,147	
Ni SO ₄	155,06	91,0	0
Mn SO ₄	151,06 = 1,027	81,5 = 1,117	
Zn SO ₄	161,56	95,4	0
Ni SO ₄	155,06 = 1,042	91,0 = 1,038	
Cu SO ₄	159,36	93,5	0
Ni SO ₄	155,06 = 1,028	91,0 = 1,027	
Zn SO ₄	161,56	94,5	0
Cu SO ₄	159,06 = 1,014	93,5 = 1,011	

Remarques

1) Pour certains sels homoïoniques, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeur de densité à une même température. Nous avons alors retenu les densités données pour les températures les plus voisines.

2) Les densités mesurées par CHARPY à 0° ont été rapportées à l'eau à 0°. Par conséquent, les équations de densité que nous donnons pour les sels étudiés par cet auteur sont de la forme $d_0 = a c + b$.

3) Parmi les sulfates de la série magnésienne, nous n'avons pas fait figurer le sulfate de cobalt, ce sel ayant, comme le signale CHARPY [23], un poids moléculaire identique et une courbe de solubilité à 0° superposable au sulfate de nickel.

L'examen de ce tableau montre que la relation observée entre le séléniate et le sulfate de cuivre se retrouve pour certains sels. Citons parmi ceux-ci : les chlorures de baryum et de strontium, le chlorure et le bromure de zinc, les séléniates et sulfates de potassium et de sodium, les sulfates de la série magnésienne à l'exception du sulfate de manganèse.

Par contre, les phosphates et arséniates de sodium ainsi que les autres halogénures envisagés se comportent différemment ; il n'existe pas, pour ces sels, de relation simple entre le rapport du poids moléculaire de deux d'entre eux et celui des pentes des droites $d = a c + b$ correspondantes.

C. — Densité des solutions saturées de séléniate de cuivre en fonction de la température.

Les résultats de nos mesures dans ce cas particulier figureront au tableau VI.

La courbe de densité des solutions saturées de séléniate de cuivre en fonction de la température a été donnée par KLEIN [9] pour les températures comprises entre $-0,5^\circ$ et 80° .

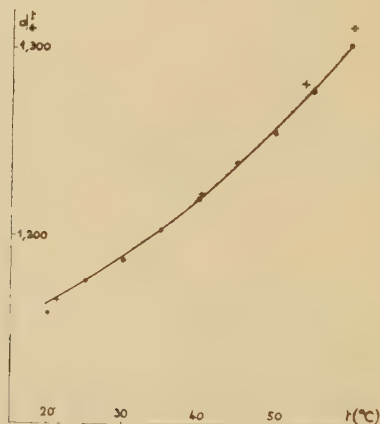
A notre tour, nous avons établi cette courbe (graphique III ci-joint) entre 20° et 60° . Les valeurs que nous avons obtenues concordent avec celles de cet auteur jusqu'à 40° (voir tableau VI). Mais, pour les températures plus élevées, nos résultats sont nettement plus faibles que les siens.

Ceci n'est pas surprenant car, à partir de 45° , il apparaît à côté du pentahydrate bleu un sel pulvérulent vert en quantité d'autant plus importante que la température est plus élevée.

TABLEAU VI

Température (en °C)	Densité des solutions saturées de CuSeO_4 par rapport à l'eau à 4°		
	Valeurs personnelles	Valeurs indiquées par KLEIN	Valeurs indiquées par CHUNG-HSI-KAO
0	—	1,1206	—
20	$1,159 \pm 0,001$	—	1,1624
21,2	—	1,1654	—
25	$1,177 \pm 0,001$	—	1,1754
30	$1,188 \pm 0,001$	—	—
35	$1,204 \pm 0,001$	—	—
40	$1,221 \pm 0,002$	—	—
40,2	—	1,2235	—
45*	$1,240 \pm 0,001$	—	—
50*	$1,256 \pm 0,002$	—	—
54*	—	1,2827	—
55*	$1,279 \pm 0,001$	—	—
60*	$1,303 \pm 0,002$	—	—
60,2*	—	1,3128	—

Les températures marquées d'un astérisque correspondent à la présence d'un sel pulvérulent vert pâle à côté du séléniate de cuivre pentahydraté.



GRAPHIQUE III

Densité d_4^t des solutions saturées de séléniate de cuivre
en fonction de la température t .

- valeurs personnelles
- + valeurs de KLEIN.

KLEIN [24], CHUNG-HSI-KAO et TSING-LIEN-CHANG [25] signalent aussi cette présence et considèrent que ce composé vert disparaît lorsqu'on agite les cristaux avec l'eau-mère à la température ordinaire.

Cette décomposition nous semble au contraire irréversible et par agitation des cristaux avec l'eau-mère, soit à la température ordinaire, soit à température plus élevée, nous n'avons jamais constaté la disparition de ce sel.

Après agitation, ce composé pulvérulent reste plus facilement en suspension que les cristaux de pentahydrate qui se déposent rapidement. Le sel vert étant en faible quantité, la solution paraît alors limpide à l'œil nu ; mais si l'on attend un certain temps, il précipite à nouveau.

METZNER [26] remarque aussi que la solution saturée de séléniate de cuivre se décompose vers 70° et laisse déposer un précipité vert qui serait, d'après lui, un séléniate basique de formule $2 \text{SeO}_4\text{Cu}$, CuO , 5OH_2 .

Plus récemment, CHUNG-HSI-KAO et TSING-LIEN-CHANG [25] indiquent que, pour une température supérieure à 40°, il y a hydrolyse avec séparation d'un sel basique.

L'équation de la courbe de densité en fonction de la température qui nous a paru la plus représentative de nos résultats expérimentaux est une exponentielle de forme :

$$d_t = e^{abt}$$

dont les coefficients a et b ont été déterminés selon la méthode préconisée par E. RUFENER [27]. D'après ces calculs, l'équation que nous proposons est la suivante :

$$d_t = e^{0,11527 \cdot (1,014)^t}$$

Les densités calculées inversement d'après cette relation sont en accord avec celles que nous avons obtenues expérimentalement.

Nous retrouvons aussi, à l'aide de cette équation, les résultats expérimentaux donnés par KLEIN à 0°, 21°2 et 40°. Nous avons noté ces valeurs dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Densité des solutions de séléniate de cuivre
déterminées par le calcul ou l'expérience.

Température (en °C)	Densité calculée par la relation $d_t^t = e^{0,11527 \cdot (1,014)^t}$	Densité mesurée
0	1,122	1,1206 [KLEIN]
20	1,164	1,159
20		1,1624 [CHUNG-HSI-KAO]
21,2	1,167	1,1654 [KLEIN]
25	(*)	1,177
25		1,1754 [CHUNG-HSI-KAO]
30	1,191	1,188
35	(*)	1,204
40	1,222	1,221
40,2		1,2235
45		1,240
50	1,259	1,256
54	1,275	1,2827 [KLEIN]
55	1,280	1,279
60	1,303	1,303
60,2		1,3128 [KLEIN]

(*) Les densités mesurées à 25° et à 35 °C ont servi au calcul de l'équation de la courbe.

CHAPITRE III

ÉTUDE RÉFRACTOMÉTRIQUE DES SOLUTIONS DE SÉLÉNIATE ET DE SULFATE DE CUIVRE ENTRE 20° ET 50 °C

A — Exposé de la technique.

Les indices de réfraction des solutions que nous avons examinées ont été mesurés relativement à la radiation jaune du sodium avec un réfractomètre d'ABBE fabriqué par la Société ZEISS-OPTON. La précision de cet appareil est de une à deux unités de la quatrième décimale.

Nous nous proposons ici de suivre les variations des indices de réfraction des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre en fonction de la concentration, la température demeurant constante.

Nous étudions également les variations des indices de réfraction des solutions saturées de séléniate de cuivre en fonction de la température.

B — Indice de réfraction des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre en fonction de la concentration.

Comme dans l'étude de la densité, la concentration est exprimée par le rapport entre le nombre de molécules de sel dissous et le nombre total des molécules constituant la solution.

Cas du séléniate de cuivre.

Nos mesures ont été effectuées à 20°, 25°, 30°, 35°, 40° et 50 °C. Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau VIII et les graphiques IV et V ci-joints.

TABLEAU VIII

Indice de réfraction des solutions de séléniate de cuivre
en fonction de la concentration à 20, 25, 30, 35, 40 et 50 °C.

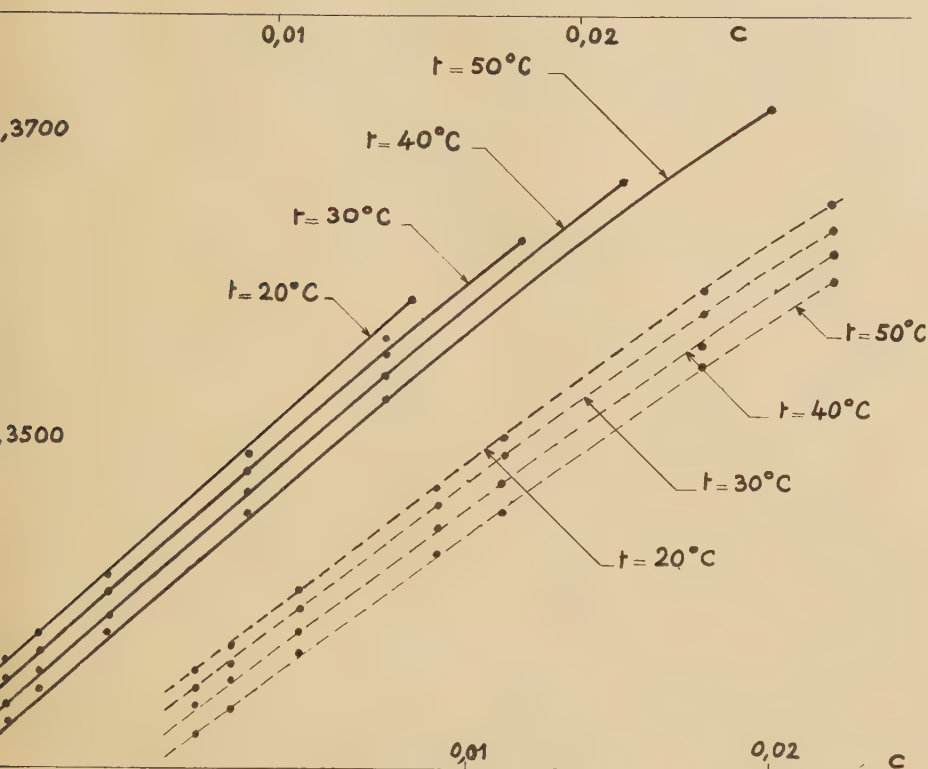
Concentration c de la solution	Températures en °C						
	20	25	30	35	40	45	50
0,0262	—	—	—	—	—	—	1,3718*
0,0236	—	—	—	—	—	1,3692*	—
0,0214	—	—	—	—	1,3671*	—	—
0,0198	—	—	—	1,3650*	—	—	—
0,0180	—	—	1,3630*	—	—	—	—
0,0162	—	1,3611*	—	—	—	—	—
0,0144	1,3593*	—	—	—	—	—	—
0,0135	1,3566	1,3560	1,3555	1,3548	1,3540	1,3536	1,3525
0,0090	1,3489	1,3480	1,3479	1,3471	1,3465	1,3460	1,3451
0,0045	1,3410	1,3402	1,3397	1,3390	1,3383	1,3380	1,3370
0,0023	1,3370	1,3363	1,3360	1,3350	1,3345	1,3338	1,3332
0,0011	1,3349	1,3344	1,3340	1,3331	1,3321	1,3319	1,3309
0,0006	1,3339	1,3332	1,3329	1,3320	1,3312	1,3306	1,3298
0,0003	1,3332	1,3326	1,3322	1,3313	1,3309	1,3300	1,3296
0,0001	1,3331	1,3324	1,3320	1,3312	1,3303	1,3300	1,3291
0,0000	1,3329	1,3323	1,3318	1,3309	1,3303	1,3296	1,3288

Les valeurs marquées d'un astérisque sont relatives aux solutions saturées à la température correspondante.

Ces graphiques montrent que la variation de l'indice en fonction de la concentration est linéaire à 20° et 25°. Au-dessus de ces températures, les courbes prennent une allure exponentielle de type :

$$n - n_0 = a (1 - e^{-bc})$$

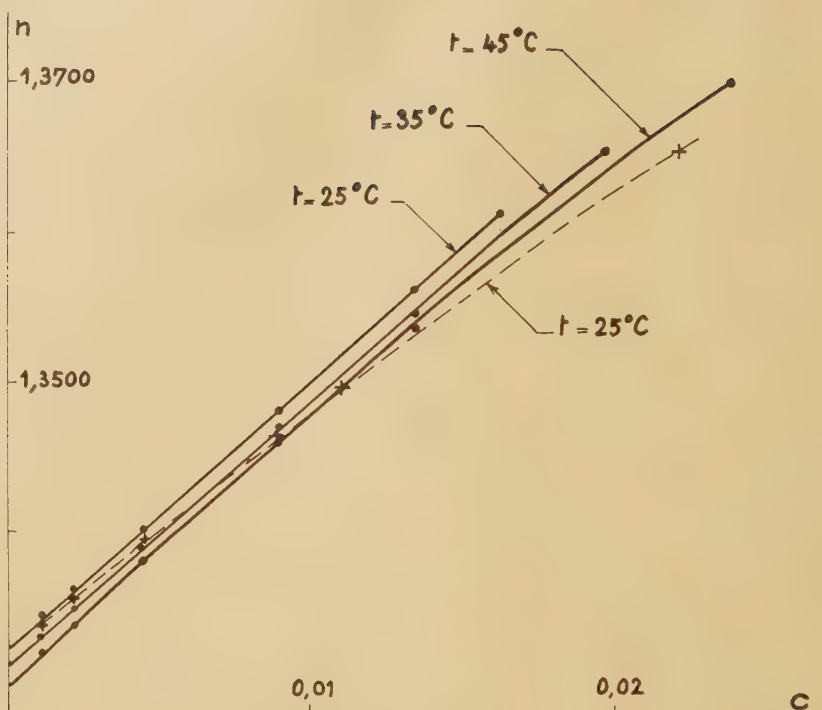
n désignant l'indice de la solution étudiée à la température de l'expérience, n_0 l'indice de l'eau à cette même température, c la concentration de la solution, a et b deux constantes.



GRAPHIQUE IV

Indice de réfraction n des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre en fonction de la concentration c .

Les tracés continus concernent le séléniate (utiliser l'échelle des concentrations en haut du graphique) ; les tracés discontinus le sulfate (utiliser l'échelle des concentrations inférieures).



GRAPHIQUE V

Indice de réfraction n des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre en fonction de la concentration c .

Les tracés continus concernent le séléniate ; le tracé discontinu le sulfate.

Les équations de ces courbes figurent dans le tableau VIII bis ci-joint.

TABLEAU VIII bis

Indice de réfraction des solutions aqueuses de séléniate de cuivre en fonction de la concentration c exprimée par le rapport moles sel dissous/moles solution.

Température t (en °C)	Equation donnant n	Valeur de n_0 à t °C
20	$n = 1,76 c + 1,3330$	
25	$n = 1,75 c + 1,3324$	
30	$n - n_0 = 0,3200 (1 - e^{5,697 c})$	1,3323
35	$n - n_0 = 0,2816 (1 - e^{6,518 c})$	1,3309
40	$n - n_0 = 0,2928 (1 - e^{6,25 c})$	1,3303
45	$n - n_0 = 0,1922 (1 - e^{9,889 c})$	1,3296
50	$n - n_0 = 0,2098 (1 - e^{8,894 c})$	1,3288

Cas du sulfate de cuivre.

Nous avons effectué cette étude à 20°, 30°, 40° et 50 °C.

Dans tous les cas examinés (Tableau IX), les indices de réfraction peuvent être considérés comme une fonction exponentielle de la concentration de même forme que ci-dessus : les équations correspondant à chaque courbe figurent dans le tableau IX bis et les courbes représentatives sur les graphiques IV et V.

TABLEAU IX

Indice de réfraction des solutions de sulfate de cuivre
en fonction de la concentration à 20, 25, 30, 40 et 50 °C.

Concentration (c) de la solution	Températures en °C				
	20	25	30	40	50
0,0221	1,3658	1,3648	1,3640	1,3625	1,3606
0,0178	1,3600	1,3593	1,3584	1,3562	1,3550
0,0111	1,3500	1,3497	1,3490	1,3469	1,3452
0,0090	1,3467	1,3465	1,3458	1,3439	1,3422
0,0045	1,3397	1,3397	1,3388	1,3370	1,3358
0,0023	1,3363	1,3355	1,3351	1,3340	1,3321
0,0011	1,3346	1,3340	1,3336	1,3322	1,3304
0,0006	1,3337	1,3331	1,3328	1,3311	1,3298
0,0003	1,3332	1,3328	1,3321	1,3309	1,3292
0,0001	1,3330	1,3323	1,3320	1,3304	1,3290
0,0000	1,3329	1,3322	1,3318	1,3301	1,3288

TABLEAU IX bis

Indice de réfraction des solutions de sulfate de cuivre en fonction
de la concentration exprimée en moles sel dissous/moles solution.

Température t (en °C)	Equation donnant n	Valeur de n_0 à t °C
20	$n - n_0 = 0,2249 (1 - e^{7,144 \cdot c})$	1,3329
25	$n - n_0 = 0,1277 (1 - e^{13,361 \cdot c})$	1,3322
30	$n - n_0 = 0,1345 (1 - e^{12,360 \cdot c})$	1,3318
40	$n - n_0 = 0,2789 (1 - e^{5,578 \cdot c})$	1,3301
50	$n - n_0 = 0,2690 (1 - e^{5,6827 \cdot c})$	1,3288

A. MERLAND [28], utilisant les indices de réfraction déterminés par CHENEVEAU [29] relativement à diverses solutions salines et notamment au sulfate de cuivre à 15°, a montré que ces indices « suivaient la loi $n - n_0 = a (1 - e^{-bc})$ où n_0 représente l'indice de réfraction de l'eau pour la radiation considérée et la température

donnée, c la concentration de la solution en molécules-grammes par litre, a et b des constantes caractérisant le sel dissous, a dépendant de la longueur d'onde de la radiation considérée, b restant au contraire indépendant de cette longueur d'onde dans la limite des erreurs d'expérience. Pour MERLAND et dans le cas du sulfate de cuivre :

$$n - n_0 = 0,3136 (1 - e^{-0,0884 c})$$

Etude comparée des indices de réfraction des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre.

Les graphiques IV et V ci-joints appellent les remarques suivantes :

1° A une concentration donnée, pour chacun des sels étudiés, l'indice de réfraction décroît avec la température.

2° Les variations des indices de réfraction en fonction de la concentration des solutions de sulfate et de séléniate de cuivre obéissent à la même loi exponentielle.

Aux températures inférieures à 30 °C, le séléniate de cuivre semble faire exception à cette loi puisque dans ce cas cette variation est linéaire. Mais, en examinant les courbes relatives au séléniate de cuivre jusqu'à 35° inclusivement et pour des concentrations inférieures ou égales à $134,78 \cdot 10^{-4}$, nous remarquons que l'on peut représenter les indices de réfraction en fonction de la concentration par une droite.

Il semble donc que seule la faible solubilité du séléniate de cuivre à 20° et 25° nous empêche d'exprimer par une exponentielle l'indice de réfraction en fonction de la concentration.

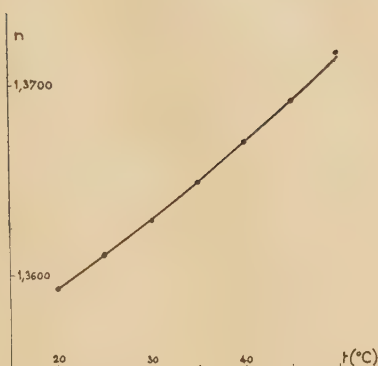
3° A chaque température, l'indice de réfraction est plus élevé pour la solution de séléniate que pour la solution de sulfate de même concentration.

C — Indice de réfraction des solutions saturées de séléniate de cuivre en fonction de la température.

La courbe tracée sur le graphique VI est une hyperbole d'équation :

$$n = 1/(0,7396 - 0,0002 t)$$

n étant l'indice par rapport à la raie D du sodium de la solution saturée à la température t .



GRAPHIQUE VI

**Indice de réfraction n des solutions saturées
de séléniate de cuivre en fonction de la température t .**

A l'aide de cette équation, nous retrouvons par le calcul, entre 20° et 40° , les valeurs obtenues expérimentalement ; mais, à partir de 45° , les indices calculés sont trop faibles ainsi que l'indique le tableau suivant :

TABLEAU X

**Indices de réfraction n des solutions de séléniate de cuivre
déterminés par le calcul ou l'expérience.**

Température (en $^{\circ}\text{C}$)	Indice mesuré	Indice calculé	Différence
20	1,3593	1,3594	0,0001
25	1,3611	—	—
30	1,3630	1,3631	0,0001
35	1,3650	—	—
40	1,3671	1,3669	0,0002
45	1,3692	1,3687	0,0005
50	1,3718	1,3706	0,0012

Les indices mesurés à 25° et 35° nous ont servi à calculer les constantes.

Il est à remarquer que la présence du « sel vert » décrit pages 29, 30 et 31 aux côtés du séléniate pentahydraté se manifeste à partir de 45° .

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS SATURÉES DE SÉLÉNIATE DE CUIVRE ET DE SULFATE DE CUIVRE

A — Exposé des techniques.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I (page 18) la mesure, soit de la densité, soit de l'indice de réfraction, nous permettait de suivre à chaque température étudiée les progrès de la saturation. Celle-ci atteinte, le dosage du sélénium était effectué sous forme de sélénium élémentaire et celui du cuivre par électrolyse (chap. I, pages 16 et 17).

Les concentrations obtenues par l'une ou l'autre de ces méthodes concordaient aux erreurs d'expérience près.

B — Résultats expérimentaux.

Le tableau XI ci-joint donne et résume l'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs au séléniate de cuivre entre 20 et 60 °C.

Il comporte, de plus, les valeurs obtenues par MACALPINE et SAYCE [10] à 25 °C, par KLEIN [30] entre 21,2° et 60° et par CHUNG-HSI-KAO et TSING-LIEN-CHANG [31] entre 20 et 40 °C.

TABEAU XI

Solubilité du séléniate de cuivre dans l'eau
déterminée par voie expérimentale.

Température (en °C)	Concentration exprimée en g de sel dissous pour 100 g de solution			
	MACALPINE	KLEIN	CHUNG-HSI-KAO	GALEN
20	—	—	14,84	14,4
21,2	—	14,73	—	—
25	15,89	—	16,04	15,9
30	—	—	17,34	17,3
35	—	—	18,74	18,8
40	—	—	20,18	20,1
40,2	—	19,72	—	—
45*	—	—	—	21,7
50*	—	—	—	23,5
54*	—	24,27	—	—
55*	—	—	—	25,1
60*	—	—	—	26,9
60,2*	—	26,74	—	—

(*) Les valeurs marquées d'un astérisque correspondent à des mesures faites en présence d'un sel vert pulvérulent déjà signalé (Chapitre I, page 16).

La concentration est ici exprimée en grammes de sel anhydre pour 100 grammes de solution. Elle est représentée par la lettre S. L'erreur absolue sur nos mesures est de une ou deux unités sur la première décimale.

Les valeurs de KLEIN [32] sont connues à 0,5 % près et celles de CHUNG-HSI-KAO [33] sont données avec une précision de 0,02 %.

METZNER [34] a également étudié la solubilité du séléniate de cuivre dans l'eau. KLEIN [9] a comparé (tableau XII ci-joint) les valeurs obtenues par lui-même à celles déterminées par METZNER. Nous avons en outre dans ce même tableau indiqué les résultats de nos mesures.

TABEAU XII

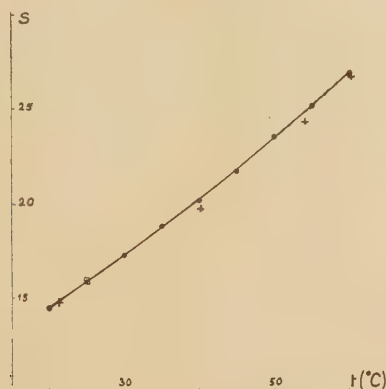
Température (en °C)	Solubilité exprimée en g de sel dissous pour 100 ml de solution.		
	METZNER	KLEIN	GALEN
15	27,7*	15,15	—
35	34,6	21,94	22,7
55	43,5	31,61	32,1

(*) 27,7 est le nombre attribué à METZNER dans l'article de KLEIN [9] alors que 25,7 figure dans la thèse de METZNER [37].

C — Traduction des résultats.

1) Concentration des solutions saturées de séléniate de cuivre en fonction de la température.

Sur le graphique VII ci-joint, l'axe des abscisses est gradué en degrés centigrades, l'axe des ordonnées en concentrations exprimées en grammes de sel dissous pour 100 grammes de solution.



GRAPHIQUE VII

**Solubilité S (en g de sel dissous pour cent g de solution)
du séléniate de cuivre en fonction de la température t .**

Les valeurs données par KLEIN [30], G.-B. MACALPINE et L.-O. SAYCE [10] se placent sur notre courbe. Les résultats indiqués par ces auteurs sont représentés par des croix (KLEIN) et par un carré (MACALPINE); ceux que nous avons obtenus sont figurés par des cercles.

La courbe de solubilité ainsi tracée ne présente qu'une branche entre 20 et 45 °C. Elle correspond au séléniate de cuivre pentahydraté.

L'examen du tableau XII montre que les valeurs de KLEIN et les nôtres sont en bonne concordance, celles de METZNER étant beaucoup plus fortes.

Selon KLEIN [9], « ceci n'est pas surprenant car l'auteur a déterminé la concentration des solutions par un dosage électrolytique du cuivre. On sait en effet, et nous l'avons vérifié, que, dans l'électrolyse d'une solution de séléniate de cuivre, on obtient à la fin un

dépôt de sélénium sur la cathode ». Or, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, page 16, nous avons dosé le cuivre par électrolyse sur deux parties aliquotes d'une solution de séléniat de cuivre, soit directement, soit après élimination du sélénium sous forme élémentaire. Dans les deux cas, l'augmentation de poids de la cathode a été la même, quoique le bas de celle-ci soit devenu légèrement noirâtre.

Nous avons ainsi, dans chaque solution saturée examinée, dosé le sélénium et le cuivre. Les concentrations obtenues par ces deux méthodes étaient en parfaite concordance.

Il apparaît donc que l'explication fournie par KLEIN n'est pas satisfaisante. METZNER électrolyse en effet le séléniat de cuivre en vue de la préparation de l'acide sélénique pur, mais il précise [34] : « J'ai toujours surveillé la disparition des dernières traces de cuivre de manière à ne pas maintenir le courant au-delà du temps nécessaire à une séparation complète et à éviter les phénomènes possibles de réduction ».

Dans un litre de solution saturée, cet auteur trouve :

à 15°	257 g	de séléniat
à 35°	346 g	—
à 55°	436 g	—

Mais s'agit-il du sel anhydre ou du sel pentahydraté ?

Nous pensons, à l'encontre de KLEIN, que METZNER exprime les concentrations en grammes de sel pentahydraté par litre de solution.

Dans le tableau XIII ci-joint, les résultats de KLEIN et les nôtres sont donnés en grammes de sel hydraté par litre de solution et sont comparés aux solubilités établies par METZNER.

TABLEAU XIII

Température (en °C)	METZNER	KLEIN	GALEN
15	257	217	—
35	346	314	326
55	435	454	461

Remarque. — La bibliographie de l'article de KLEIN [35], référence [4] de cet auteur, comporte, relativement à la référence de METZNER une légère erreur ; il faut lire : *C. R. Acad. Sci.*, 1898, **127**, 54, au lieu de : *Ann. Chim. Phys.*, **54**, 1898, 127.

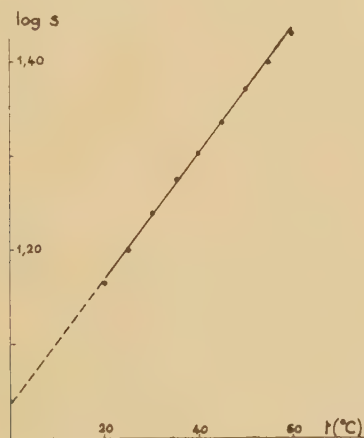
Cette erreur a été signalée par GENOIS dans sa thèse [36].

L'examen du tableau XIII ci-dessus montre que les valeurs déterminées par METZNER se rapprochent beaucoup plus de celles de KLEIN et des nôtres que dans le tableau XII.

En outre, d'après METZNER [34], le séléniate de cuivre contient 20,9 % de cuivre. Or la teneur en cuivre du séléniate de cuivre pentahydraté est de 21,4 % alors que le séléniate de cuivre anhydre renferme 30,8 % de cuivre.

Cet auteur indique également [34] que, « soumis à l'action de l'air sec, les cristaux de séléniate de cuivre perdent de l'eau », et ailleurs : « A 100°, les cristaux perdent 4 molécules d'eau et contiennent alors $\text{CuSeO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ».

Le second graphique VIII ci-joint donne la relation entre le logarithme vulgaire de la concentration S, exprimée en grammes de sel dissous pour 100 grammes de solution, en fonction de la température centigrade $t^\circ\text{C}$.



GRAPHIQUE VIII

Logarithme (log) de la solubilité S (en g de sel dissous pour cent de solution) du séléniate de cuivre en fonction de la température t .

Sous cette forme, la représentation de la solubilité en fonction de la température devient une droite d'équation :

$$\log S = 0,00687 t + 1,028$$

Nous pouvons alors calculer l'équation de la courbe exponentielle figurée sur le graphique VII. Il vient :

$$S = 10,666 \cdot 1,016^t$$

Les solubilités déterminées à l'aide de cette équation et celles obtenues expérimentalement sont données dans le tableau XIV ci-joint.

TABLEAU XIV

Concentrations S des solutions de séléniate de cuivre
(en g de sel anhydre pour 100 g de solution)
déterminées par le calcul ou l'expérience.

Température (en °C)	Concentration obtenue par le calcul	Concentration obtenue expérimentalement
0	10,5	10,44
20	14,6	14,4
21,2	14,9	14,73
25	15,9	15,9
30	17,1	17,3
35	18,6	18,8
40	20,1	20,1
40,2	20,1	19,72
45	21,7	21,7
50	23,5	23,5
54	25,1	24,27
55	25,5	25,1
60	27,6	26,9
60,2	27,6	26,74

Les valeurs en caractères gras sont les nombres expérimentaux donnés par KLEIN.

L'examen du tableau XIV montre une bonne concordance entre les deux séries de valeurs de 20 à 50 °C. Nous retrouvons aussi par ce calcul le résultat expérimental donné par KLEIN à 0 °C.

Lorsque la température s'élève au-dessus de 50 °C, les concentrations calculées deviennent supérieures à celles obtenues expérimentalement. Ceci n'est pas surprenant car à partir de 45° nous avons observé, ainsi que le notent KLEIN [38], CHUNG-HSI-KAO et TSING-LIEN-CHANG [31], la présence d'un sel vert pâle pulvérulent insoluble soit dans la solution-mère, soit dans l'eau. Ce sel est probablement un séléniate basique de cuivre dont la quantité formée est d'autant plus importante que la température est plus élevée.

Toutefois, dans les solutions où apparaît ce précipité vert à côté du séléniate de cuivre pentahydraté, nous avons trouvé autant d'atomes de sélénium que de cuivre.

De leur côté, CHUNG-HSI-KAO et TSING-LIEN-CHANG [31] estiment que la solubilité des solutions aqueuses de séléniate de cuivre est liée à la température par l'équation du second degré ci-après :

$$S = 10,747 + 0,1803 t + 0,00136 t^2$$

L'erreur moyenne entre les concentrations déduites de cette équation et celles mesurées par ces auteurs est de $\pm 0,004$ g.

Dans la deuxième et troisième colonnes du tableau suivant nous reproduisons ces valeurs. Dans la quatrième nous indiquons nos résultats expérimentaux.

TABLEAU XV

Solubilité du séléniate de cuivre dans l'eau,
mesurée ou calculée d'après divers auteurs.

Température (en °C)	Solubilité S de CuSeO_4		S mesurée (GALEN)
	S mesurée	S calculée	
	(CHUNG-HSI-KAO) (TSING-LIEN-CHANG)	(CHUNG-HSI-KAO) (TSING-LIEN-CHANG)	
0	10,70	10,75	—
5	11,68	11,68	—
10	12,75	12,69	—
15	13,83	13,76	—
17,5	14,36	14,32	—
20	14,84	14,90	14,4
25	16,04	16,11	15,9
30	17,34	17,38	17,3
35	18,74	18,73	18,8
40	20,18	20,14	20,1

Ce tableau montre que nos mesures sont en bon accord avec celles de CHUNG-HSI-KAO et TSING-LIEN-CHANG.

Il indique également que les solubilités calculées par ces auteurs sont très voisines de celles que nous avons trouvées expérimentalement.

Par conséquent, entre 20 et 40 °C, la solubilité du séléniate de cuivre en fonction de la température peut être représentée soit par l'exponentielle :

$$S = 10,666 : 1,106^t$$

soit par l'équation du second degré :

$$S = 10,747 + 0,1803 t + 0,00136 t^2$$

Ceci n'est pas étonnant car, entre ces limites de température et étant donnée la précision de nos mesures, les courbes représentatives de ces deux équations se superposent.

2) *Concentration des solutions saturées de sulfate de cuivre en fonction de la température.*

La solubilité du sulfate de cuivre en fonction de la température a été étudiée par ETARD [39]. Selon cet auteur, « les poids de sel anhydre contenus dans 100 grammes de solution sont donnés par trois équations linéaires :

$$\begin{array}{lll} \text{de } -2^{\circ} \text{ à } +55^{\circ} & y = 11,6 + 0,2514 t \\ \text{de } 55^{\circ} \text{ à } 105^{\circ} & y = 26,5 + 0,3700 t \\ \text{de } 105^{\circ} \text{ à } 190^{\circ} & y = 45 - 0,0293 t \end{array}$$

Le *Memento du Chimiste*, de BOLL et BAUD [14], donne aussi un tableau (tableau XVI ci-joint) de la solubilité du sulfate de cuivre à différentes températures.

TABLEAU XVI
Solubilité du sulfate de cuivre dans l'eau.
(d'après BOLL et BAUD [14])

Température (en °C)	Titre τ_1 des solutions saturées de sulfate de cuivre anhydre
0	0,154
10	0,174
20	0,183
30	0,219
40	0,231
50	0,254
60	0,280

Le titre τ_1 étant tel que $\tau_1 = m_1 / (m_1 + m_2)$, m_1 désignant la masse du corps dissous et m_2 la masse du solvant, le nombre 100 τ_1 est égal au nombre de grammes du corps dissous dans 100 grammes de solution.

Le tableau XVII ci-joint reproduit les valeurs de la solubilité du sulfate de cuivre données dans les « *Constantes physico-chimiques* » publiées par *Techniques de l'Ingénieur* [40].

TABLEAU XVII
Solubilité du sulfate de cuivre dans l'eau
d'après les « *Techniques de l'Ingénieur* ».
Constantes physico-chimiques [40].

Température (en °C)	Poids (en grammes) de substance anhydre dans 100 grammes de solvant.
0	14,3
10	17,4
20	20,7
30	25
40	28,5
50	33,3
60	40

Dans le tableau XVIII ci-joint, nous avons résumé les différentes valeurs de la solubilité du sulfate de cuivre trouvées dans la littérature. Dans la première colonne, relative aux concentrations, sont inscrites les concentrations calculées à l'aide des équations proposées par ETARD [39]. Les résultats extraits du « *Memento du Chimiste* » de BOLL [14] figurent dans la seconde colonne. Dans la troisième, les valeurs que nous indiquons sont obtenues à partir de celles fournies par les « *Constantes physico-chimiques* » [40] mais ici, comme dans les deux cas précédents, nous exprimons les concentrations en grammes de sel dissous pour 100 grammes de **solution**.

TABLEAU XVIII

Température (en °C)	Poids (en grammes) de CuSO_4 anhydre dans 100 grammes de solution .		
	ETARD	BOLL	<i>Constantes physico-chimiques</i>
0	11,6	15,4	12,5
10	14,1	17,4	14,7
20	16,6	18,3	17,2
30	19,1	21,9	20,0
40	21,7	23,1	22,2
50	24,2	25,4	25,0
60	48,7	28,0	28,6

L'examen du tableau XVIII précédent montre une assez bonne concordance entre les différentes valeurs de la solubilité aux températures moyennes, mais il n'en est pas de même à 0°, 10° et 60 °C.

Déjà en 1887, ETARD [39] signalait, entre 55° et 105°, l'apparition d'un nouveau sel. « Dans cet intervalle de température, disait-il, je n'ai isolé aucun hydrate particulier expliquant la légère augmentation du coefficient angulaire, mais on observe cependant une perturbation dans les conditions d'équilibre de la solution, car il se dépose entre ces limites de température une petite quantité d'un sel insoluble basique, corrélatif d'une mise en liberté d'acide. Ce sel a été analysé. C'est une poudre cristalline verte homogène ; je lui ai trouvé la composition $3 \text{ SO}_4\text{Cu}$, 4 CuO , $12 \text{ H}_2\text{O}$. »

La différence entre la valeur calculée par l'équation d'ETARD [39] à 60° et celles données par BOLL [14] ou par les *Constantes physico-chimiques* [40] ne serait-elle pas imputable à la présence de sel basique ?

3) *Comparaison des concentrations des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre entre 20 et 60°C.*

Nous rassemblons dans les tableaux XIX et XX ci-après les résultats de nos mesures relatifs au séléniate de cuivre et les solubilités du sulfate de cuivre d'après les valeurs fournies par les *Constantes physico-chimiques* [40].

Les concentrations sont exprimées ci-dessous soit en grammes de sel dissous pour 100 grammes de solution saturée, soit par le rapport : moles de sel dissous/moles de solution.

TABLEAU XIX

Température (en °C)	Solubilité en grammes de sel dissous pour 100 g de solution	
	CuSeO ₄ anhydre	CuSO ₄ anhydre
20	14,4	17,2
30	17,3	20,0
40	20,1	22,2
50	23,5	25,0
60	26,9	28,6

TABLEAU XX

Température (en °C)	Solubilité exprimée par le rapport : moles sel dissous / moles solution	
	CuSeO ₄ anhydre	CuSO ₄ anhydre
20	0,0144	0,0277
30	0,0180	0,0274
40	0,0214	0,0311
50	0,0262	0,0362
60	0,0311	0,0432

Quel que soit le mode d'expression de la concentration, l'examen des tableaux XIX et XX ci-joints montre que le séléniate de cuivre est moins soluble que le sulfate correspondant.

CHAPITRE V

ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE DES SOLUTIONS DE SÉLÉNIATE ET DE SULFATE DE CUIVRE

A — Exposé de la technique.

La mesure de la viscosité a été effectuée avec un viscosimètre de BAUME en appliquant la formule classique :

$$L = K \cdot d \cdot T$$

où L , représente la viscosité en centipoises,
 K , la constante du viscosimètre,
 d , la densité de la solution à la température t °C par rapport
à l'eau prise elle-même à 4 °C,
 T , le temps d'écoulement en secondes.

Exemple d'une détermination de viscosité.

Solution de sulfate de cuivre à 25 °C de concentration $c = 0,0023$, la concentration c étant toujours définie par le rapport des molécules de sel dissous au nombre total des molécules de la solution, c'est-à-dire de sel dissous et de solvant.

Nous avons :

$$K = 367 \cdot 10^{-5}$$

$$d = 1,016$$

$$T = 258,5$$

$$\text{Donc } L = 367 \cdot 10^{-5} \cdot 1,016 \cdot 258,5 = 0,9637$$

Approximation de la mesure.

La viscosité s'exprimant par un produit de trois facteurs, nous envisagerons successivement les erreurs afférant à chacun de ces facteurs.

1^o Erreur sur le temps d'écoulement.

Le chronomètre mis à notre disposition indique, théoriquement du moins, le 1/5^e de seconde. En général, la précision des mesures était de 0,4 à 0,6 seconde [41].

2^o Erreur due à la constante de l'appareil.

Nous avons étalonné avec de l'eau distillée le viscosimètre dont nous nous sommes servis. Les valeurs de la viscosité et de la densité aux différentes températures permettant la détermination de K sont extraites du *Traité de Chimie minérale* de PASCAL [42].

Les valeurs de K ainsi obtenues sont, en appliquant la formule :

$$K = L / dT$$

à 25 ^o	367 . 10 ⁻⁵	à 40 ^o	368 . 10 ⁻⁵
à 30 ^o	366 . 10 ⁻⁵	à 45 ^o	366 . 10 ⁻⁵
à 35 ^o	368 . 10 ⁻⁵	à 50 ^o	366 . 10 ⁻⁵

- Exemple. Détermination de K à 25 °C.

Données : $L = 0,8948$
 $d = 0,99707$

Mesure : $T = 244,8 \pm 0,6$ secondes

d'où $K = 0,8948 / 0,99707 \cdot 244,8 = 0,00367 \pm 0,00001$

L'erreur de K est donc d'une unité sur la cinquième décimale.

3^o Erreur sur la densité.

Comme nous l'avons vu précédemment (chap. II, p. 19), cette erreur est d'une unité sur la troisième décimale.

4^o Erreur sur la viscosité.

Différentions la relation donnant la viscosité :

$$L = K \cdot d \cdot T$$

il vient :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta T}{T}$$

En vue d'une application de ce calcul d'erreur au cas du sulfate de cuivre de concentration 0,0023 à 25^o, la détermination de la viscosité de la solution ci-dessus indiquée nous a donné :

$$\begin{aligned} L &= 0,9637 \\ K &= 367 \cdot 10^{-5} \\ d &= 1,016 \\ T &= 258,5 \end{aligned}$$

On peut alors écrire :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{367} + \frac{1}{1016} + \frac{5}{2585}$$

ou bien :
$$\frac{\Delta L}{L} \neq 0,003 + 0,001 + 0,002 = 0,006$$

On connaît ainsi la viscosité avec une précision relative de 6/1000.

Cette valeur nous permet de calculer l'erreur absolue sur la viscosité.

Il vient :

$$L = 0,964 \pm 0,964 \times 6 / 1000 = 0,964 \pm 0,006 \text{ centipoise.}$$

B — Résultats expérimentaux.

1° Cas du séléniate de cuivre.

Le tableau XXI ci-joint donne les viscosités en centipoises pour des valeurs de la température respectivement égales à 25, 30, 35, 40, 45 et 50 °C.

TABLEAU XXI

Concentration c de la solution	Viscosité L_v (en centipoises) de la solution de séléniate de cuivre à la température t (°C).					
	$t = 25$	$t = 30$	$t = 35$	$t = 40$	$t = 45$	$t = 50$
0,0262	—	—	—	—	—	1,270*
0,0236	—	—	—	—	1,319*	—
0,0214	—	—	—	1,346*	—	—
0,0198	—	—	1,416*	—	—	—
0,0180	—	1,508*	—	—	—	—
0,0162	1,585*	—	—	—	—	—
0,0135	1,443	1,287	1,145	1,028	0,935	0,852
0,0090	1,223	1,093	0,977	0,885	0,808	0,732
0,0043	1,050	0,931	0,839	0,763	0,696	0,631
0,0023	0,972	0,863	0,783	0,711	0,649	0,587
0,0011	0,928	0,825	0,748	0,679	0,616	0,565
0,0006	0,909	0,811	0,736	0,664	0,605	0,561
0,0003	0,903	0,805	0,730	0,658	0,600	0,552
0,0001	0,901	0,808	0,723	0,664	0,599	0,548

Les valeurs accompagnées d'un astérisque expriment les viscosités des solutions saturées aux températures correspondantes. Nous avons inscrit en caractères gras, dans les tableaux XXI et XXII les valeurs pour lesquelles le sulfate a une viscosité supérieure ou égale à celle du séléniate correspondant.

2° Cas du sulfate de cuivre.

Dans le tableau XXII ci-joint, les viscosités sont données également en centipoises, pour des valeurs de la température respectivement égales à 25, 30, 40 et 50 °C.

TABLEAU XXII

Concentration c de la solution	Viscosité η (en centipoises) de la solution de sulfate de cuivre à la température t (°C).			
	t = 25	t = 30	t = 40	t = 50
0,0178	1,618	1,440	1,154	0,963
0,0090	1,208	1,071	0,869	0,725
0,0045	1,040	0,923	0,751	0,636
0,0023	0,964	0,862	0,699	0,593
0,0011	0,929	0,834	0,679	0,565
0,0006	0,914	0,818	0,664	0,559
0,0003	0,910	0,804	0,658	0,551
0,0001	0,903	0,809	0,654	0,547

En ce qui concerne les viscosités des solutions de sulfate de cuivre à 25 °C, le « *Memento du chimiste* » de BOLL et BAUD [43] donne le tableau XXIII ci-après où η est la viscosité exprimée en poises, la « normalité » correspondant à cette définition (qui est, en réalité, celle d'une solution « molaire » et non pas « normale ») : « une solution normale contient 1 mol-g de sel par litre de solution ».

TABLEAU XXIII

Solutions aqueuses de quelques sels
(ici le sulfate de cuivre seulement)

Températures	Valeurs de η pour une solution			
	normale	1/2 normale	1/4 normale	1/8 normale
—	—	—	—	—
25°	0,0121	0,0103	0,0096	0,0092
—	—	—	—	—

Afin de comparer les valeurs indiquées ci-dessus avec celles que nous avons obtenues, nous donnons dans le tableau suivant nos résultats de viscosité en poises. Nous exprimons les valeurs correspondantes de la concentration de deux façons :

a) par la normalité, et non par la molarité,

b) par le rapport moles sel dissous / moles solution, rapport que nous posons égal à c.

TABLEAU XXIV

Température	Valeur de η pour une solution de sulfate cuivrique			
	normale	1/2 normale	1/4 normale	1/8 normale
	$c = 0,0090$	$c = 0,0045$	$c = 0,0023$	$c = 0,0011$
25 °C	0,01208	0,01040	0,00964	0,00929

En corrigeant la définition de la normalité donnée dans le « *Memento du chimiste* », la comparaison des tableaux XXIII et XXIV nous montre donc une bonne concordance de nos valeurs de viscosité avec les valeurs antérieurement connues.

On trouverait de même, dans « *Techniques de l'ingénieur, Constantes physico-chimiques*, première édition, 461955 K 480-2 », les données suivantes relatives au sulfate de cuivre :

TABLEAU XXV

Solutions de quelques sels : viscosité...

$M/4 = 1/4$ de mole par litre

Sels dissous	t °C	M/1	M/2	M/4	M/8
		centipoises	centipoises	centipoises	centipoises
Sulfate de cuivre	25	1,21	1,03	0,96	0,92

L'examen comparatif des tableaux XXIV et XXV montre que les valeurs de viscosité indiquées dans le tableau XXV ne correspondent pas respectivement aux solutions M/1, M/2, M/4, M/8 mais aux solutions normale, 1/2 normale, 1/4 normale et 1/8 normale.

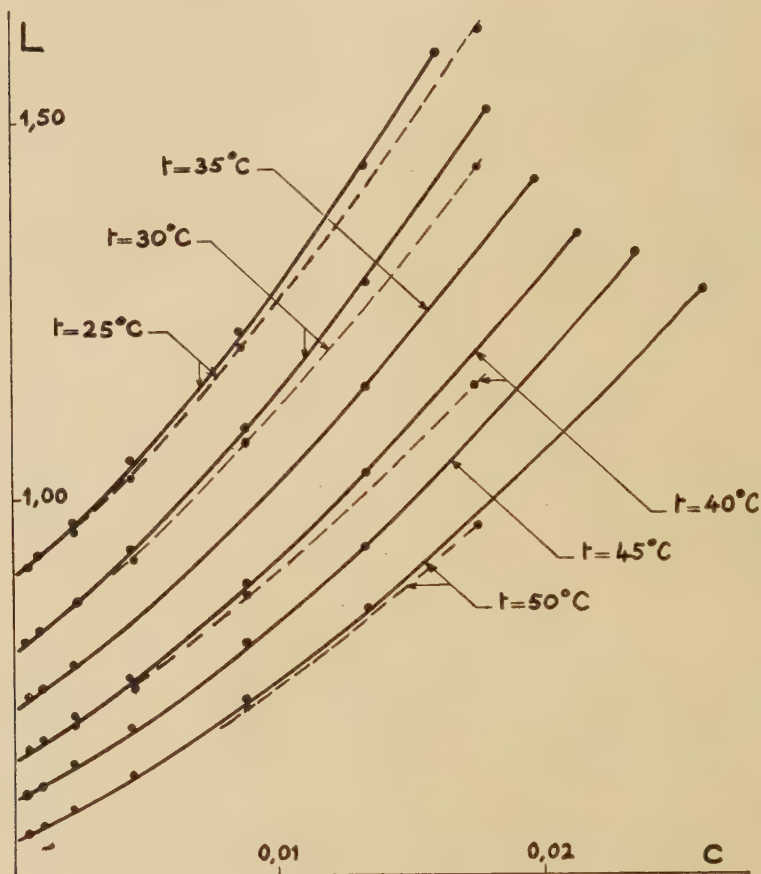
Notre étude, là encore, révèle que le rédacteur de l'ouvrage mentionné s'est borné, semble-t-il, à reproduire les indications du « *Memento du chimiste* » en remplaçant à tort, dans le tableau XXIII ci-dessus, la normalité par la molarité.

En un mot, ce qui est faux dans le memento cité, ce n'est pas le tableau XXIII en question mais uniquement la définition de la normalité qui l'accompagne dans le contexte.

Ce qui est faux au contraire dans les « *Techniques* », c'est le contenu même du tableau (le tableau XXV), les concentrations mentionnées n'étant pas M/1, M/2, etc... mais N/1, N/2 etc..., N/1 désignant la solution normale (de concentration moitié moindre que la solution molaire).

C — Traduction des résultats.

Dans le graphique IX ci-joint, nous avons représenté la viscosité L (exprimée en centipoises) en fonction de la concentration c à température constante.



GRAPHIQUE IX

Viscosité L des solutions de séléniate (traits continus) et de sulfate (traits discontinus) de cuivre, en fonction de la concentration c .

Ce graphique appelle les remarques suivantes :

1^o la viscosité s'élève avec la concentration, la température demeurant constante ;

2° la viscosité décroît lorsque la température s'élève, la concentration demeurant constante ;

3° à une même température, le sulfate présente aux concentrations élevées une viscosité plus petite que le séléniate correspondant, tandis qu'aux basses concentrations le phénomène inverse se produit (voir tableaux XXI et XXII).

Dans les tableaux XXVII et XXVIII et graphiques X et XI ci-joints, nous avons représenté en fonction de la concentration, non plus les variations de la viscosité, mais les variations de la viscosité relative, celle-ci étant le rapport entre la viscosité de la solution et la viscosité de l'eau à la même température.

Les valeurs des viscosités de l'eau que nous avons utilisées (Tableau XXVI) sont extraites du « Traité de Chimie minérale » de PASCAL [42].

TABLEAU XXVI

Température (en °C)	Viscosité en centipoises de l'eau
25	0,8948
30	0,7998
35	0,7229
40	0,6563
45	0,5994
50	0,5500

1° *Cas du séléniate de cuivre.*

Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau XXVII ci-joint.

TABLEAU XXVII

Concentration (c) de la solution	Viscosité relative I_r de la solution de séléniate de cuivre à la température t (°C).					
	$t = 25$	$t = 30$	$t = 35$	$t = 40$	$t = 45$	$t = 50$
0,0262	—	—	—	—	—	2,309 ₁
0,0236	—	—	—	—	2,202 ₀	—
0,0214	—	—	—	2,051 ₈	—	—
0,0198	—	—	1,958 ₇	—	—	—
0,0180	—	1,885 ₀	—	—	—	—
0,0162	1,771 ₈	—	—	—	—	—
0,0135	1,613 ₁	1,608 ₈	1,583 ₄	1,567 ₁	1,560 ₉	1,549 ₁
0,0090	1,366 ₈	1,366 ₃	1,351 ₉	1,349 ₁	1,348 ₉	1,330 ₉
0,0045	1,173 ₄	1,163 ₈	1,160 ₆	1,163 ₁	1,161 ₉	1,147 ₂
0,0023	1,086 ₃	1,078 ₈	1,083 ₄	1,083 ₈	1,083 ₉	1,067 ₃
0,0011	1,037 ₁	1,031 ₃	1,034 ₇	1,035 ₁	1,028 ₃	1,027 ₃
0,0006	1,015 ₃	1,013 ₄	1,018 ₁	1,012 ₃	1,010 ₉	1,020 ₀
0,0003	1,009 ₂	1,006 ₃	1,010 ₂	1,003 ₀	1,001 ₆	1,003 ₆
0,0001	1,006 ₉	1,010 ₀	1,999 ₅	1,012 ₂	1,000 ₀	0,996 ₄

2^o Cas du sulfate de cuivre.

Le tableau XXVIII ci-joint donne comme précédemment les valeurs de la viscosité relative de chaque solution respectivement à 25, 30, 40 et 50 °C.

TABLEAU XXVIII

Concentration (c) de la solution	Viscosité relative Lr de la solution de sulfate de cuivre à la température t (°C).			
	t = 25	t = 30	t = 40	t = 50
0,0178	1,807 ₈	1,800 ₀	1,759 ₁	1,750 ₀
0,0090	1,349 ₇	1,338 ₈	1,323 ₁	1,318 ₁
0,0045	1,162 ₀	1,153 ₈	1,144 ₈	1,156 ₄
0,0023	1,077 ₁	1,077 ₅	1,065 ₅	1,078 ₂
0,0011	1,037 ₉	1,037 ₅	1,035 ₀	1,049 ₁
0,0006	1,021 ₂	1,022 ₅	1,012 ₂	1,016 ₄
0,0003	1,016 ₇	1,005 ₀	1,003 ₀	1,001 ₈
0,0001	1,008 ₉	1,001 ₁	0,996 ₉	0,994 ₅

Les graphiques X et XI montrent les variations de la viscosité relative en fonction de la concentration aux différentes températures étudiées.

Les graphiques XII, XIII et XIV donnent la relation entre le logarithme vulgaire de la viscosité relative des solutions et la concentration.

Une représentation semi-logarithmique simplifie en effet la figuration de ces phénomènes : moyennant ce changement de graduation de l'axe des ordonnées, chaque courbe du graphique devient une droite passant par l'origine, de pente a et d'équation générale :

$$\log Lr = a \cdot c.$$

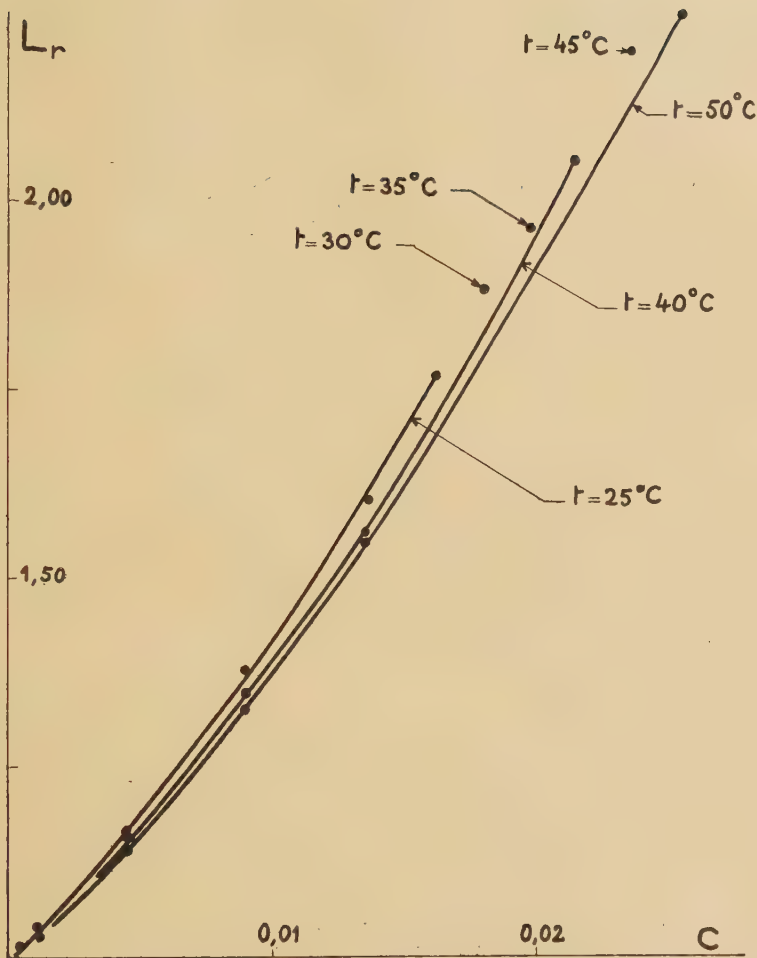
Les équations de chacune de ces droites sont ci-dessous indiquées :

pour le séléniate de cuivre

A 25 °C	$\log Lr = 15,3 \text{ c}$
— 30 °C	$\log Lr = 15,3 \text{ c}$ (valeur un peu forte)
— 35 °C	$\log Lr = 14,8 \text{ c}$
— 40 °C	$\log Lr = 14,6 \text{ c}$
— 45 °C	$\log Lr = 14,5 \text{ c}$
— 50 °C	$\log Lr = 13,9 \text{ c}$ (valeur un peu forte)

pour le sulfate de cuivre

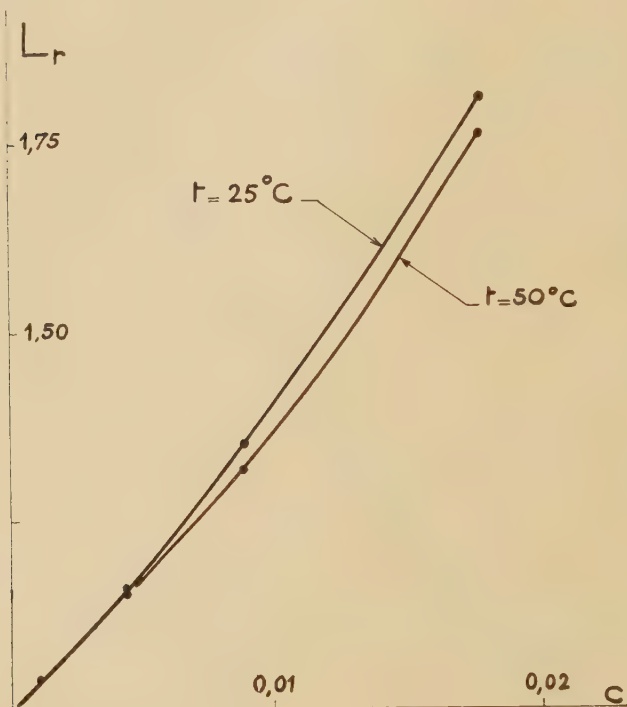
A 25 °C	$\log Lr = 14,4 \text{ c}$
— 30 °C	$\log Lr = 14,3 \text{ c}$
— 40 °C	$\log Lr = 13,7 \text{ c}$
— 50 °C	$\log Lr = 13,7 \text{ c}$



GRAPHIQUE X

Viscosité relative L_r des solutions de séléniate de cuivre
en fonction de la concentration c .

La viscosité relative peut donc être représentée dans les conditions expérimentales ci-dessus indiquées (voir Exposé de la technique, pages 51 à 53) comme une fonction exponentielle de la concentration, la température demeurant constante.



GRAPHIQUE XI

Viscosité relative L_r des solutions de sulfate de cuivre
en fonction de la concentration c .

Pour plus de clarté, les courbes relatives à 30 et à 40°C ne sont pas figurées : elles se situeraient entre celles obtenues à 25 et à 50°C .

L'équation générale de cette courbe est de la forme :

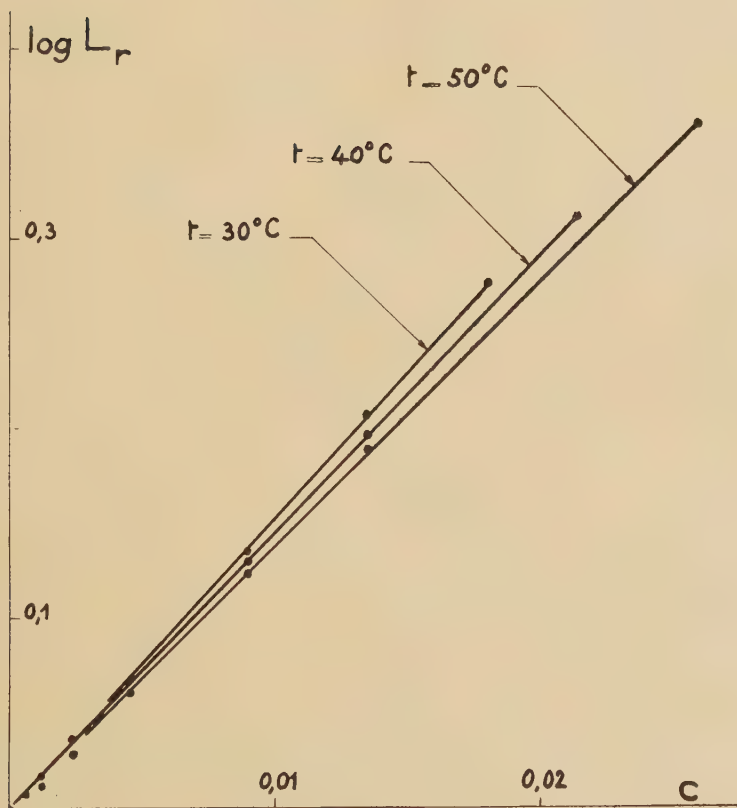
$$L_r = A^c$$

en posant $A = \text{antilog. } a$.

Les équations particulières à chacune de ces courbes sont données ci-après :

Cas du séléniate de cuivre :

A	25 °C	$L_r = (199\,530 \cdot 10^{10})^c$
	30 °C	$L_r = (199\,530 \cdot 10^{10})^c$
	35 °C	$L_r = (63\,094 \cdot 10^{10})^c$
	40 °C	$L_r = (39\,811 \cdot 10^{10})^c$
	45 °C	$L_r = (31\,623 \cdot 10^{10})^c$
	50 °C	$L_r = (7\,943 \cdot 10^{10})^c$



GRAPHIQUE XII

Logarithme (log) de la viscosité relative L_r des solutions de séléniate de cuivre en fonction de la concentration c .

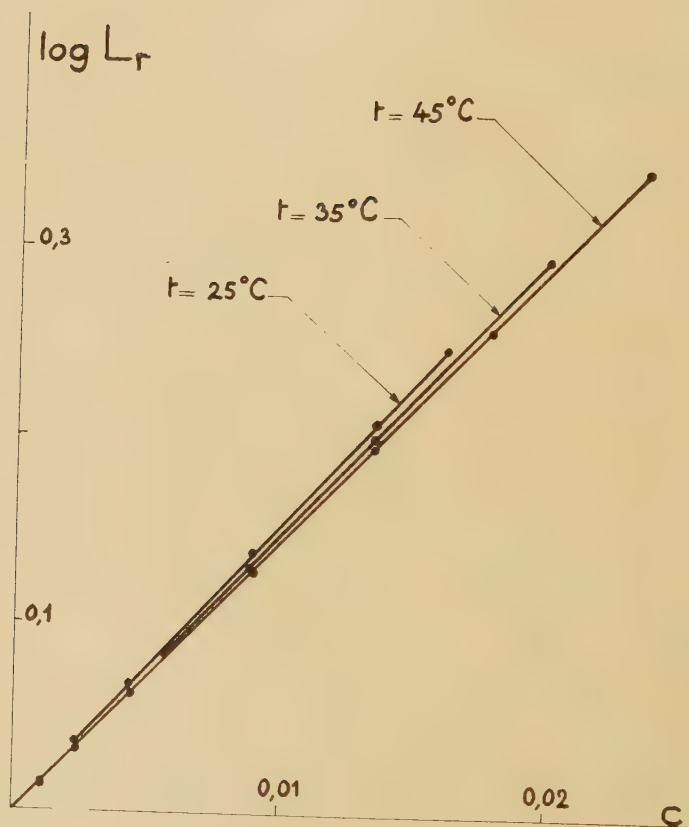
Cas du sulfate de cuivre :

A 25 °C , $L_r = (25\ 119 \cdot 10^{10})^c$

30 °C $L_r = (25\ 119 \cdot 10^{10})^c$

40 °C $L_r = (19\ 953 \cdot 10^{10})^c$

50 °C $L_r = (5\ 011 \cdot 10^{10})^c$

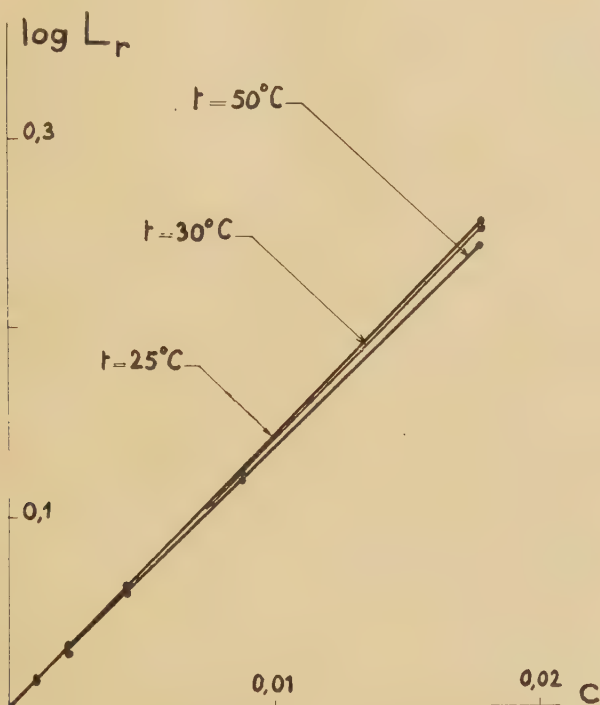


GRAPHIQUE XIII

Logarithme (log) de la viscosité relative L_r des solutions de séléniate de cuivre en fonction de la concentration c .

L'examen des graphiques X et XI appelle les remarques suivantes.

1^o Pour chaque sel et pour une concentration donnée, les courbes de viscosité relative se superposent dans l'ordre des températures décroissantes.



GRAPHIQUE XIV

Logarithme ($\log$) de la viscosité relative L_r des solutions de sulfate de cuivre en fonction de la concentration c .

2^o A une température et à une concentration données, la viscosité relative du séléniate de cuivre est, aux concentrations élevées (valeurs en caractères maigres dans les tableaux XXIII et XXIV), supérieure à celle du sulfate.

D — Comparaison de nos résultats et des travaux antérieurs.

La détermination de la viscosité des solutions aqueuses des sels a fait l'objet de nombreux travaux.

ARRHENIUS (1887) avait proposé, entre la viscosité et la concentration d'une solution, une relation de la forme $\eta/\eta_0 = A^c$,

η étant la viscosité de la solution saline,

η_0 celle de l'eau à la même température,

c la concentration de la solution en moles par litre. Mais ayant déjà défini c comme le rapport entre le nombre de moles de sels dissous et celui de la solution, nous exprimerons par m les concentrations en moles par litre.

Cette relation fut vérifiée par quelques chercheurs dans le cas des concentrations moyennes.

GRUNEISEN [44], étudiant des solutions plus diluées que ses prédécesseurs, observa d'abord qu'il n'y avait pas proportionnalité entre η/η_0 et m aux faibles concentrations, puis il tenta de représenter par une formule, dans laquelle intervient le degré de dissociation, une relation entre $(\eta/\eta_0) - 1$ et la concentration. Mais le degré de dissociation est fonction lui-même de la concentration.

Plus récemment, JONES et DOLE [45] ont étudié la viscosité de solutions de chlorure de baryum à 25° et ont trouvé la relation suivante :

$$\eta = \eta_0 - 1 + A m^{1/2} + B m.$$

Pour expliquer les résultats de JONES et DOLE, FALKENHAGEN [46] et ses collaborateurs ont été conduits à une théorie électrostatique du phénomène dont voici une idée :

Selon la théorie de DEBYE et HUCKEL [47], chaque ion est entouré d'un nuage d'ions de signe contraire. « Si l'on admet qu'il existe dans un électrolyte un gradient de vitesse, de manière à ce que les ions se meuvent avec des vitesses qui diffèrent d'une couche à l'autre, on reconnaît intuitivement que le nuage d'ions primitivement symétrique doit subir une certaine déformation [46]. »

« Cette déformation est une modification de la densité électrique du nuage ; on calcule cette modification en se bornant au cas des solutions très étendues. On montre de suite que, du fait de cette modification, la viscosité de la solution est liée à celle du solvant par la relation $\eta = \eta_0 (1 + A m^{1/2})$; la théorie permet le calcul de A , toujours dans le cas d'une solution très étendue ; on trouve pour un électrolyte à deux ions :

$$A = \frac{1,45}{\eta_0 \sqrt{D_0 T}} \sqrt{\frac{\chi_1 z_1}{z_1 + z_2}} \left[\frac{l_1 z_2^2 + l_2 z_1^2}{4 l_1 l_2} - \frac{(l_1 z_2 - l_2 z_1)^2}{l_1 l_2 (\sqrt{l_1 l_2} + \sqrt{z_2 l_1 + z_1 l_2} \sqrt{\frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2}})^2} \right]$$

équation où z_1 et z_2 sont les valeurs absolues des valences des deux ions du sel ; l_1 et l_2 leurs conductibilités équivalentes. ν_1 est le nombre des ions de valence z_1 donnés par la dissociation d'une molécule. »

Pour Cl_2Ba , à 25° , le A expérimental et le A théorique concordent à peu près.

« Des concordances du même ordre, quelquefois un peu sollicitées, ont été trouvées pour d'autres sels par d'autres expérimentateurs.

Il semble admis aujourd'hui que la théorie de FALKENHAGEN donne le premier terme A du développement » [48].

E. DARMOIS [49], d'autre part, a pu appliquer aux solutions aqueuses d'électrolytes la théorie d'EINSTEIN selon laquelle on aurait :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$$

φ désignant le rapport du volume total des sphères dissoutes au volume total du solvant.

Il a en effet remarqué que dans la relation précédente figure un terme en Bm.

Si l'on suppose alors que les ions donnés par la dissociation sont sphériques et de volume total v millilitres pour une molécule vraie, on aura pour m molécules grammes par litre un volume $m \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot v$.

$$\text{D'où : } \varphi = m \cdot 6 \cdot 10^{23} v / 10^3 = 6 mv \cdot 10^{20}.$$

Si, au contraire, v est exprimé en $\text{\AA}^3$, on a (1 cm^3 valant $10^{24} \text{\AA}^3$)

$$\varphi = 6 \cdot mv \cdot 10^{20} / 10^{24} = 0,0006 mv$$

$$\text{et } 2,5 \varphi = 0,0015 mv.$$

Si l'augmentation de η n'est due qu'à l'effet EINSTEIN, on doit avoir : $B = 0,0015 v$.

DARMOIS, cherchant à vérifier cette relation dans plusieurs cas, trouve alors que, pour Cl_2Ba , le B tiré de la formule d'EINSTEIN est 0,17 tandis que le B expérimental est 0,20. Sa conclusion est la suivante : « L'effet EINSTEIN explique en grande partie le terme en m de la formule ».

Selon G. SUTRA [50], « les développements du genre

$$A m^{1/2} + Bm$$

sont insuffisants... Comme nous avons prévu des termes successifs suivant les puissances de $m^{1/2}$, nous calculerons un développement du type :

$$\eta_r - 1 = A m^{1/2} + Bm + Dm^{3/2} + Em^2 + Fm^{5/2} + \dots$$

en allant plus ou moins loin dans ce développement suivant le sel et la précision des mesures ».

Cet auteur, utilisant les valeurs expérimentales d'ASMUS [51], a tracé la courbe $\psi = (\eta_r - 1) / m$ en fonction de $m^{1/2}$ [52].

L'équation proposée est alors :

$$\psi = 0,0230 + 0,554 m^{1/2} - 0,2 m. \quad (I)$$

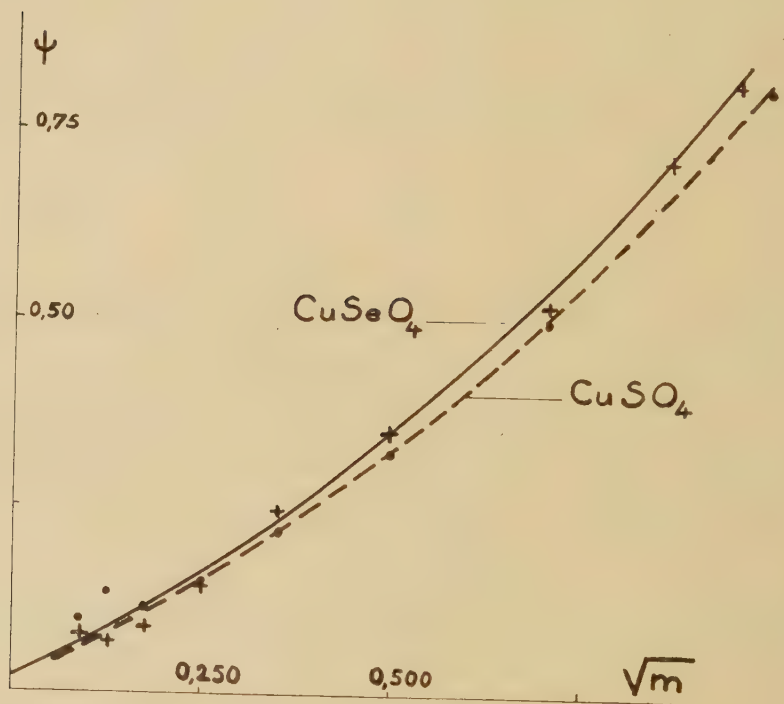
Le coefficient 0,0230 est celui de FALKENHAGEN.

Les m d'ASMUS vont de 0,00006 à 0,01 mole par litre.

G. SUTRA [53] remarque que « pour avoir des valeurs précises, il faut connaître ψ à 1 % près, c'est-à-dire η/η_0 à quelques millièmes près. Le viscosimètre de l'auteur permettait cette précision ; il comporte un gros réservoir et nécessite un temps d'écoulement considérable, durant lequel l'action de la température peut intervenir si celle-ci subit quelques variations autour de 25°, valeur donnée par la régulation (pour un temps d'écoulement avec l'eau de 3 500 secondes, la variation peut atteindre quelques secondes).

Une représentation graphique analogue de nos résultats à 25° (graphique XV) nous a conduite à l'équation ci-après :

$$\psi = 0,023 + 0,422 m^{1/2} + 0,364 m.$$



GRAPHIQUE XV

Variation de ψ en fonction de $\sqrt{m}$.

Comme G. SUTRA, nous retrouvons pour le terme 0,023 le coefficient de FALKENHAGEN. Mais la concordance n'est pas aussi bonne pour les termes suivants. Le terme en $m^{1/2}$ que nous proposons quoique plus faible que celui de l'équation (I) est cependant beaucoup plus grand que le B tiré de la formule d'EINSTEIN soit :

$$0,015 v = 0,295,$$

v étant le volume total des ions en solution. En effet, l'ion Cu^{++} étant hydraté suit la loi de STOKES avec le volume $146,2 \text{ \AA}^3$ [10], et l'ion SO_4^{--} aurait aussi une faible hydratation avec $v_s = 50,9 \text{ \AA}^3$ [10]. Le volume total de ces ions étant $197,1 \text{ \AA}^3$, le produit $0,0015 \cdot 197,1$ égale 0,295.

Le terme en m , positif ici, devrait être négatif comme dans l'équation (I) puisque, selon ONSAGER [54] et DAVIES [55], le sulfate de cuivre se dissocie incomplètement.

La divergence entre nos résultats et ceux de G. SUTRA ne nous étonne pas car le viscosimètre mis à notre disposition ne nous permettait pas d'atteindre une telle précision dans nos mesures.

En effet, nous mesurons, avec l'eau distillée, à 25° , un temps d'écoulement beaucoup plus faible : $244,8 \pm 0,6$ secondes.

L'erreur absolue sur le poids spécifique étant de 1 milligramme, le rapport η/η_0 n'était déterminé qu'à 7/1000 près.

La concentration des solutions que nous avons étudiées variait en outre de 0,0078 à 1 mole par litre. Il était inutile pour nous d'opérer sur des solutions plus diluées, car la différence entre les temps d'écoulement devenait alors égale aux erreurs d'expérience.

Nous avons cependant essayé d'exprimer la viscosité du séléniate de cuivre en fonction de la concentration par une relation analogue à l'équation (I).

Le calcul du terme A pour le séléniate de cuivre à 25° par la relation de FALKENHAGEN nous a donné la même valeur que pour le sulfate de cuivre, c'est-à-dire 0,023 (les conductivités limites à 25° des ions SeO_4^{--} et Cu^{++} utilisées dans ce calcul, respectivement égales à 79,8 et 56, sont extraites du mémoire de G. SUTRA [56]).

En prenant 0,023 comme valeur de A, la relation qui nous paraît la mieux correspondre à nos résultats expérimentaux est la suivantes :

$$(\eta_r - 1) / m = 0,023 + 0,434 m^{1/2} + 0,424 m \quad (\text{II})$$

Mais la concordance entre les valeurs obtenues à partir de nos mesures et celles tirées de cette équation (graphique XV) est encore moins bonne que dans le cas du sulfate de cuivre.

Le B ainsi obtenu (0,434) est-il comparable au B d'EINSTEIN ? Le volume de STOKES de l'ion Cu^{++} est $146,3 \text{ \AA}^3$ [56] celui de l'ion SeO_4^{--} est $60,3 \text{ \AA}^3$ [56], leur volume total est donc :

$$146,3 \text{ \AA}^3 + 60,3 \text{ \AA}^3 = 206,3 \text{ \AA}^3$$

$$\text{D'où } B = 0,0015 \text{ v} = 0,0015 \cdot 206,3 = 0,310.$$

Ici encore, comme dans le cas du sulfate de cuivre, le B d'EINSTEIN est plus petit que celui trouvé dans l'équation (II).

Tout récemment DUPIN et COURTY [56 bis] ont mesuré les viscosités des solutions aqueuses de sulfate de cuivre à 20°C avec un viscosimètre OSTWALD. Les viscosités relatives sont données en fonction de la molalité.

A défaut d'une plus grande précision et pour clore pratiquement ce chapitre, nous retiendrons en complétant nos remarques de la page 63 sur le graphique X et XI que :

1° L'élévation de L_r (ou de $\log L_r$) en passant du sulfate au séléniaté, dans le cas des solutions concentrées, pourrait s'interpréter en première approximation comme la conséquence de l'augmentation du volume de la molécule de ce dernier sel, ou plus exactement de son anion. Ceci est analogue à ce que l'on trouve dans la littérature [57] pour les chlorures de lithium et de sodium où le L_r du sel de lithium (rayon de STOKES du cation Li^+ : $2,365 \text{ \AA}$ [56]) est supérieur à celui du sel de sodium correspondant (rayon de STOKES du cation Na^+ : $1,83 \text{ \AA}$ [56]).

Par contre, les halogénures de potassium [57] se comportent différemment : leur viscosité relative décroît depuis le chlorure jusqu'à l'iodure, alors que les volumes de l'anion augmentent comme le montre le tableau ci-après.

Rayon cristallin ($\text{\AA}$) [56]

Cl^-	1,80
Br^-	1,96
I^-	2,20

Une étude bibliographique semblable [57] des viscosités relatives des chlorures de magnésium, manganèse, nickel, cuivre et zinc d'une part et des sulfates de magnésium, cuivre et zinc d'autre part n'est pas concluante, les viscosités relatives des solutions de même concentration étant très voisines.

D'ailleurs, nous remarquons, comme le montre le tableau ci-après, que les rayons de STOKES de ces cations sont très peu différents les uns des autres.

Rayon de STOKES (Å) [56]	
Mg ⁺⁺	3,45
Mn ⁺⁺	3,42
Ni ⁺⁺	3,42
Cu ⁺⁺	3,27
Zn ⁺⁺	3,42

Mais l'interprétation de ces phénomènes est certainement plus complexe puisque, aux grandes dilutions, les solutions de sulfate ont une viscosité plus élevée que celles des sélénates correspondants.

2° La diminution du coefficient de température (A dans la relation $Lr = A^c$ ou a dans la relation $\log Lr = ac$), lorsque la température s'élève, diffère de la conclusion de HATSCHEK [58] en la matière, conclusion que nous pouvons traduire ainsi : « La viscosité des solutions d'électrolyte comme celle des autres liquides décroît lorsque la température s'élève, mais moins que celle de l'eau à la même température, de sorte que la viscosité relative, par rapport à l'eau à la même température, augmente avec les températures croissantes ».

CHAPITRE VI

ÉTUDE DE LA RÉACTION IONIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE SÉLÉNIATE ET DE SULFATE DE CUIVRE

A. — Méthode utilisée.

BYE [59], en 1942, a indiqué une relation permettant d'établir le degré de condensation de certains anions complexes par mesure du pH en fonction de la dilution. Ainsi, les constitutions des molybdates, tungstates, vanadates, sulfites, sélénites, arsénites, chromates, borates, antimoniates ont pu être déterminées.

FAUCHERRE [60] a généralisé la relation de BYE et l'a appliquée aux cations. Par cette méthode, il a étudié la constitution des ions basiques des perchlorates et nitrates associés aux cations :

Ag^+ , Pb^{++} , UO_2^{++} , Gl^{++} , Bi^{+++} , Sb^{+++} , Al^{+++} , Cr^{+++} et Th^{++++} [61].

Il a pu ainsi préciser la constitution des différents ions basiques formés dans les solutions de sels purs en raison des phénomènes d'hydrolyse.

Nous exposons ci-après le principe de cette méthode.

Un cation simple M peut s'hydrolyser de deux façons différentes :

a) Le cation ne donne pas de sel basique par hydrolyse. L'équation de la réaction peut se représenter par :



exemple l'argent :



On suppose ici, comme dans le cas suivant, que le cation est uni à un anion correspondant à un acide fort et ne subissant pas de ce fait l'hydrolyse.

b) Le cation M par hydrolyse donne naissance à un ion basique le plus souvent condensé selon la réaction :



L'équation d'hydrolyse dérivée de l'équation (2) est de la forme :

$$\frac{[A_{n'}][H^+]^q}{[M]^{n'}} \frac{f_{A_{n'}}}{f_{n'M}} = K \quad (3)$$

en désignant par [] les concentrations et par f les facteurs d'activité.

Si l'équilibre a lieu dans un milieu de force ionique élevée et constante, obtenue par addition d'un électrolyte indifférent dont l'hydrolyse est nulle ou négligeable, les coefficients d'activité sont constants et la relation (3) peut s'écrire :

$$\frac{[A_{n'}][H^+]^q}{[M]^{n'}} = k' \quad (4)$$

en posant :

$$k' = \frac{f_{n'M}}{f_{A_{n'}}} K$$

k' étant la constante apparente d'hydrolyse à la force ionique considérée.

Soit m la concentration du sel pur exprimée en moles par litre.

D'après la réaction (2) on a :

$$[M] = m - [M] \text{ transformé}$$

$$[M] \text{ transformé} = [A_{n'}] \text{ et } [A_{n'}] = [H^+]/q$$

En effet, il apparaît par hydrolyse q fois plus d'ions H^+ que d'ions $A_{n'}$. Donc, la concentration en ions H^+ est q fois plus grande que celle en ions $A_{n'}$.

En remplaçant, il vient :

$$[M] = m - [H^+]/q \approx m \text{ si } [H^+] \text{ est négligeable à côté de } m.$$

Remplaçons $[M]$ et $[A_{n'}]$ par leurs valeurs dans (4) ; on obtient alors :

$$[H^+]^{q+1} = k' q m^{n'}$$

$k'q$ étant le produit de deux constantes, nous pouvons poser $k'q = k$

$$\text{d'où :} \quad [H^+] = \sqrt[q+1]{k m^{n'}} \quad (5)$$

Remarque. — Si $q = n' = 1$, on retrouve bien la relation classique d'hydrolyse $[H] = (km)^{1/2}$.

Différentions l'équation (5) en fonction, non plus de la concentration, mais de la dilution V , en posant $V = 1/m$.

Nous pouvons écrire :

$$\frac{\delta \text{ pH}}{\delta \log V} = \frac{n'}{q + 1} \quad (6)$$

Les points représentatifs de la fonction $\text{pH} = f(\log V)$ se situent le plus souvent sur deux droites concourantes. L'auteur montre que la rupture de pente entre ces deux droites correspond à une dissociation au cours de la dilution des ions basiques condensés en ions basiques monomères.

Le calcul des constantes dans ces deux processus hydrolytiques permet à l'auteur de calculer quels seraient, pour une concentration déterminée, les rapports entre les quantités d'ions simples transformées par hydrolyse soit en ions basiques monomères, soit en ions basiques polymères.

B. — Exposé de la technique.

La mesure du pH des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre a été effectuée avec un pH-mètre à électrode de verre. La précision donnée par cet appareil est, d'après le constructeur [62]

et en notation pH, de 0,02 pour des pH voisins de celui de la solution étalon. Dans le cas de pH assez différents de celui de la solution tampon, nous avons constaté que la précision de la mesure n'était plus que de 0,05.

Le séléniate de cuivre utilisé a été préparé par nous et purifié par plusieurs recristallisations dans l'eau distillée (chap. I, p. 16). Afin de nous mettre, pour le sulfate, dans des conditions expérimentales aussi proches que possible de celles-ci, nous avons procédé à deux recristallisations, dans l'eau distillée, d'un échantillon de sulfate de cuivre cristallisé, correspondant à la qualité RP dite « pour analyses ». Nous avons traité de la même manière le nitrate de potassium cristallisé pour analyses, que nous avons employé comme électrolyte indifférent.

A partir des sels de cuivre ainsi purifiés, nous avons préparé une solution $5 \cdot 10^{-1}$ M de chacun d'eux. Par dilutions successives de ces deux solutions, soit avec de l'eau distillée, soit avec une solution moléculaire de nitrate de potassium, nous avons obtenu des solutions de concentrations (en séléniate ou en sulfate de cuivre) comprises entre $2,5 \cdot 10^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Toutes nos solutions ont été faites avec de l'eau distillée préalablement bouillie.

Le pH de chaque solution a été mesuré le jour même de sa préparation, à la température ambiante, c'est-à-dire entre 19 et 21 °C.

Pour chaque sel, nous avons effectué trois séries de mesures en fonction de la concentration :

a) mesures du pH de la solution de sel pur ; dans ces conditions nous avons opéré à force ionique I variable,

b) mesures du pH à force ionique constante égale à 0,06, force ionique obtenue par addition d'un électrolyte indifférent, le nitrate de potassium,

c) mesures du pH à force ionique constante, mais dix fois plus forte qu'en (b), soit 0,6, l'électrolyte indifférent ajouté étant toujours le nitrate de potassium.

C. — Résultats expérimentaux.

Nos résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux XXIX et XXX ci-après.

Les concentrations en séléniate et en sulfate de cuivre varient entre $5 \cdot 10^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ mole/l. Nous n'avons pas retenu les valeurs trouvées dans le cas de plus grandes dilutions, ces résultats n'étant pas reproductibles.

Dans ces tableaux, nous exprimons la concentration de deux façons différentes : soit par le nombre m de moles/l, soit par le logarithme de la dilution V en posant $V=1/m$.

TABLEAU XXIX

Solutions de séléniate de cuivre.

conc. m moles/l	— log m = log V	pH I variable	pH I = 0,06	pH I = 0,6
5 . 10 ⁻¹	0,30	3,76	—	—
2,5 . 10 ⁻¹	0,60	4,00	—	—
1,5 . 10 ⁻¹	0,82	—	—	4,16
1,25 . 10 ⁻¹	0,90	4,20	—	4,24
6,25 . 10 ⁻²	1,20	4,40	—	4,47
3,13 . 10 ⁻²	1,50	4,56	—	4,71
1,56 . 10 ⁻²	1,81	4,76	4,74	4,92
7,8 . 10 ⁻³	2,11	—	4,96	5,12
6,3 . 10 ⁻³	2,20	4,91	—	—
4,5 . 10 ⁻³	2,35	4,98	—	—
3,9 . 10 ⁻³	2,41	—	5,18	5,35
3,1 . 10 ⁻³	2,50	5,02	—	—
2 . 10 ⁻³	2,70	—	5,33	5,51
1,6 . 10 ⁻³	2,80	5,16	—	—
1 . 10 ⁻³	3,00	—	5,51	5,65
6 . 10 ⁻⁴	3,20	5,30	—	—
5 . 10 ⁻⁴	3,30	—	5,62	5,82
3 . 10 ⁻⁴	3,52	5,35	5,78	5,85
2 . 10 ⁻⁴	3,70	5,42	5,87	5,95

TABLEAU XXX

Solutions de sulfate de cuivre.

conc. m moles/l	— log m = log V	pH I variable	pH I = 0,06	pH I = 0,6
5 . 10 ⁻¹	0,30	3,80	—	—
2,5 . 10 ⁻¹	0,60	4,00	—	—
1,5 . 10 ⁻¹	0,82	—	—	4,19
1,25 . 10 ⁻¹	0,90	4,20	—	4,26
1 . 10 ⁻¹	1,00	[4,32] ; 4,23	—	—
6,25 . 10 ⁻²	1,20	4,40	—	4,54
3,13 . 10 ⁻²	1,50	4,56	—	4,78
2 . 10 ⁻²	1,70	[4,82] ; 4,70	—	—
1,56 . 10 ⁻²	1,81	4,75	4,80	4,95
1 . 10 ⁻²	2,00	[4,99] ; 4,82	—	—
7,8 . 10 ⁻³	2,11	—	5,05	5,15
6,3 . 10 ⁻³	2,20	4,95	—	—
4,5 . 10 ⁻³	2,35	5,01	—	—
3,9 . 10 ⁻³	2,41	[5,20] ; 4,94	5,23	5,34
3,1 . 10 ⁻³	2,50	5,09	—	—
2 . 10 ⁻³	2,70	[5,33] ; 5,17	5,40	5,50
1,6 . 10 ⁻³	2,80	5,20	—	—
1 . 10 ⁻³	3,00	[5,45] ; 5,25	5,56	5,67
6 . 10 ⁻⁴	3,20	5,36	—	—
5 . 10 ⁻⁴	3,30	—	5,71	5,79
3 . 10 ⁻⁴	3,52	5,42	5,82	5,87
2 . 10 ⁻⁴	3,70	5,50	5,88	5,90

Nous avons écrit en caractères gras dans le tableau XXX et souligné sur le graphique XVII les valeurs de pH obtenues par CRANSTON et BROWN [63] à partir d'un sulfate de cuivre pour analyses. Nous rappelons, en outre, qu'afin d'éviter la formation de sel basique insoluble au cours de la recristallisation par chauffage, après plusieurs essais de recristallisation à partir de solutions d'acidités différentes, ces auteurs avaient employé une solution dont la concentration en acide était cent fois supérieure à celle susceptible de se former par hydrolyse.

Les pH ainsi mesurés sont reproduits dans le tableau XXX (valeurs []) et le graphique XVII. Il est à noter que dans ces expériences la solution décimolaire était préparée trois jours avant son utilisation, afin que cesse le changement initial de pH qu'avait observé O'SULLIVAN [64].

Pour chaque solution étudiée à force ionique constante, nous avons effectué trois mesures à différentes dates, afin de voir si l'équilibre était immédiatement établi. Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux XXXI et XXXII ci-après.

TABLEAU XXXI

Solutions de séléniate de cuivre.

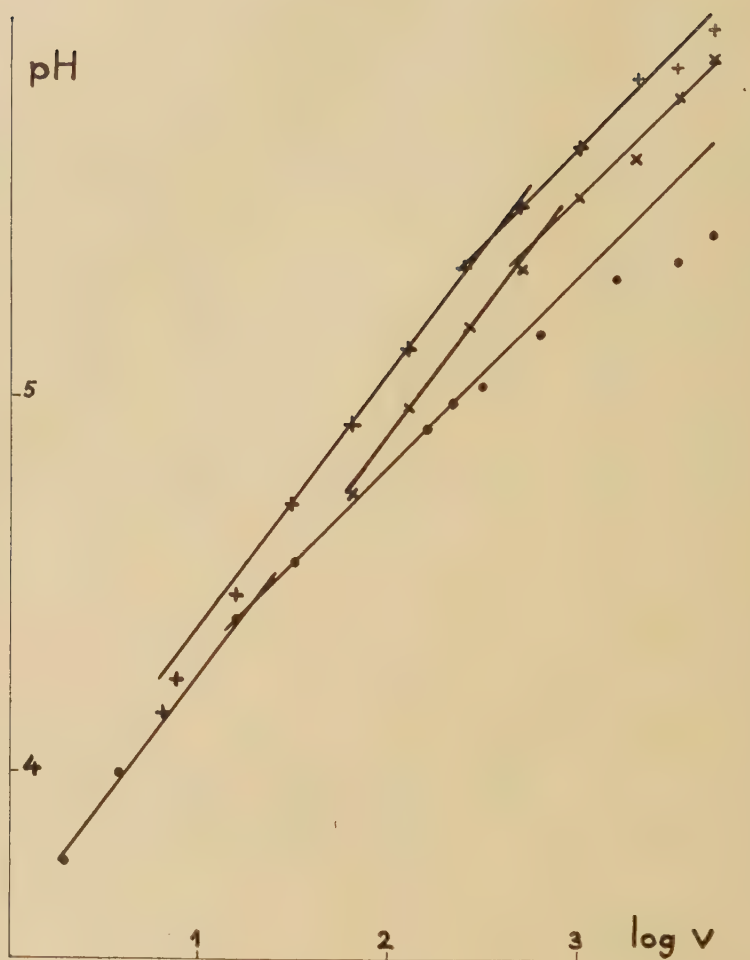
conc. m moles/l	—log m	I = 0,06			I = 0,6		
		pH instantané	pH après 3 jours	pH après 7 jours	pH instantané	pH après 3 jours	pH après 7 jours
1,5 . 10 ⁻¹	0,82	—	—	—	4,16	4,17	4,18
1,25 . 10 ⁻¹	0,90	—	—	—	4,24	4,27	4,27
6,25 . 10 ⁻²	1,20	—	—	—	4,47	4,51	4,48
3,13 . 10 ⁻²	1,50	—	—	—	4,71	4,76	4,74
1,56 . 10 ⁻²	1,81	4,74	4,91	4,85	4,92	4,95	4,92
7,8 . 10 ⁻³	2,11	4,96	5,04	5,02	5,12	5,17	5,15
3,9 . 10 ⁻³	2,41	5,18	5,25	5,21	5,35	5,41	5,40
2 . 10 ⁻³	2,70	5,33	5,41	5,40	5,51	5,64	5,61
1 . 10 ⁻³	3,00	5,51	5,61	5,59	5,65	5,77	5,75
5 . 10 ⁻⁴	3,30	5,62	5,72	5,69	5,82	5,94	5,89
3 . 10 ⁻⁴	3,52	5,78	5,88	5,87	5,85	5,99	5,94
2 . 10 ⁻⁴	3,70	5,87	6,00	5,94	5,95	6,00	6,02

TABLEAU XXXII

Solutions de sulfate de cuivre.

conc. m moles/l	—log m	I = 0,06			I = 0,6		
		pH instantané	pH après 3 jours	pH après 8 jours	pH instantané	pH après 3 jours	pH après 8 jours
1,5 . 10 ⁻¹	0,82	—	—	—	4,19	4,21	4,21
1,25 . 10 ⁻¹	0,90	—	—	—	4,26	4,27	4,26
6,25 . 10 ⁻²	1,20	—	—	—	4,54	4,56	4,56
3,13 . 10 ⁻²	1,50	—	—	—	4,78	4,82	4,82
1,56 . 10 ⁻²	1,81	4,80	4,81	4,80	4,95	4,99	5,00
7,8 . 10 ⁻³	2,11	5,05	5,04	5,04	5,15	5,15	5,15
3,9 . 10 ⁻³	2,41	5,23	5,20	5,18	5,34	5,34	5,34
2 . 10 ⁻³	2,70	5,40	5,41	5,40	5,50	5,51	5,50
1 . 10 ⁻³	3,00	5,56	5,56	5,55	5,67	5,67	5,70
5 . 10 ⁻⁴	3,30	5,71	5,75	5,74	5,79	5,86	5,84
3 . 10 ⁻⁴	3,52	5,82	5,86	5,84	5,87	5,96	5,96
2 . 10 ⁻⁴	3,70	5,88	5,87	5,80	5,90	6,06	6,06

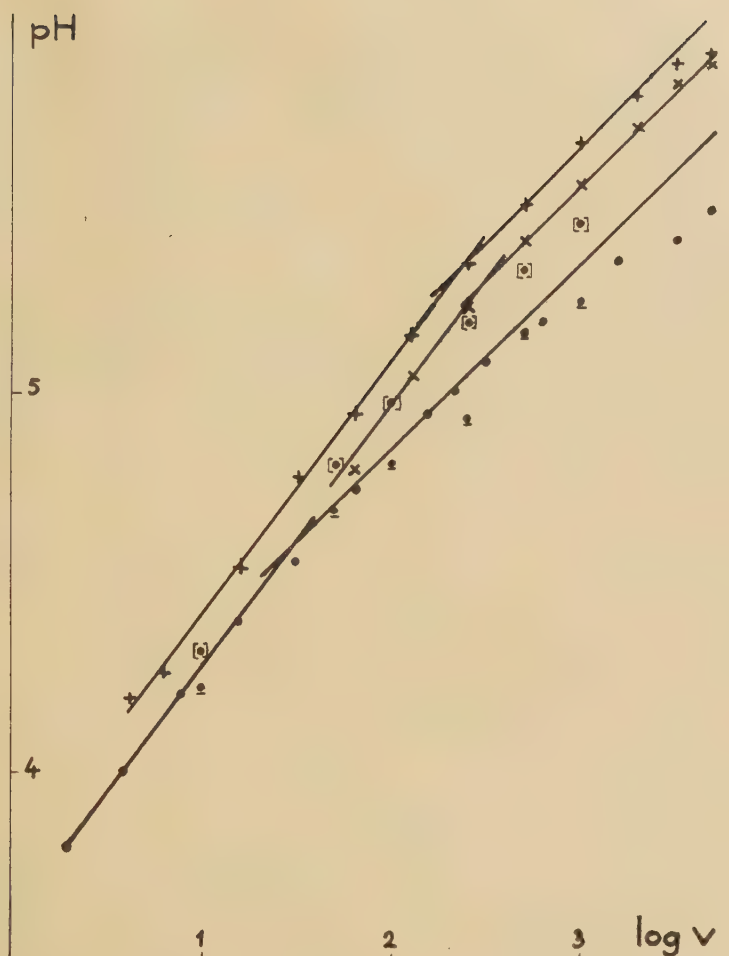
Nous avons représenté sur les graphiques XVI et XVII nos résultats expérimentaux, les pH étant exprimés en fonction de log V.



GRAPHIQUE XVI

pH des solutions de séléniate de cuivre
en fonction du logarithme de la dilution ($\log V$).

- + force ionique $I = 0,6$
- x force ionique $I = 0,06$
- . force ionique variable.



GRAPHIQUE XVII

pH des solutions de sulfate de cuivre
en fonction du logarithme de la dilution ($\log V$).

force ionique

+	0,6	Valeurs personnelles
x	0,06	
.	variable	
•	»	Valeurs de CRANSTON et BROWN
[.]	»	

D. — Variation du degré d'hydrolyse en fonction de la dilution.

Les déterminations expérimentales précédentes du pH permettent la connaissance du degré d'hydrolyse : le degré d'hydrolyse x en tout point de la courbe $\text{pH} = f(\log V)$ est en effet donné par la relation $x = \frac{[\text{H}^+]}{V}$.

Dans le graphique XVIII et le tableau XXXIII ci-après nous exprimons ce degré d'hydrolyse ainsi déterminé à partir des pH expérimentaux, en fonction de $\log V$.

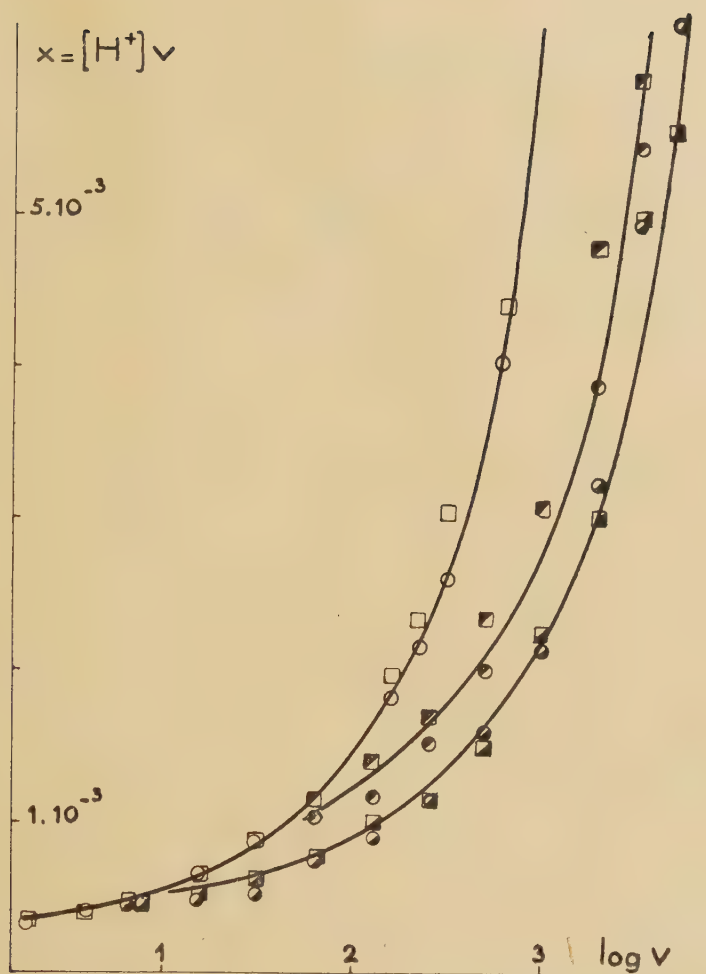
Ce graphique montre que, dans chaque cas considéré, les courbes relatives au séléniate et au sulfate sont confondues, les courbes tracées à force ionique variable et à force ionique 0,6 étant situées de part et d'autre de celle obtenue à force ionique 0,06. Les points correspondant aux valeurs de CRANSTON et BROWN [63] se trouvent sensiblement sur la courbe de force ionique 0,06.

TABLEAU XXXIII

Degré d'hydrolyse $x = \frac{[\text{H}^+]}{V}$ en fonction du logarithme de la dilution V

$-\log m$ $= \log V$	CuSeO ₄			CuSO ₄		
	I vari.	I = 0,06	I = 0,6	I vari.	I = 0,06	I = 0,6
0,30	$3,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	$3,2 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,60	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,82	—	—	$4,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4,3 \cdot 10^{-4}$
0,90	$5,1 \cdot 10^{-4}$	—	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	—	$4,4 \cdot 10^{-4}$
1,00	—	—	—	$[4,8 \cdot 10^{-4}]$	—	—
1,20	$6,4 \cdot 10^{-4}$	—	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	—	$4,6 \cdot 10^{-4}$
1,50	$8,8 \cdot 10^{-4}$	—	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	—	$5,3 \cdot 10^{-4}$
1,70	—	—	—	$7,5 \cdot 10^{-4}$	—	—
1,81	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
2,00	—	—	—	$[1,0 \cdot 10^{-3}]$	—	—
2,11	—	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	—	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$
2,20	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—	—
2,35	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	$2,2 \cdot 10^{-3}$	—	—
2,41	—	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$[1,6 \cdot 10^{-3}]$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
2,50	$3,1 \cdot 10^{-3}$	—	—	$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	—
2,70	—	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$[2,3 \cdot 10^{-3}]$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
2,80	$4,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	$4,0 \cdot 10^{-3}$	—	—
3,00	—	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$[3,6 \cdot 10^{-3}]$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
3,20	$8,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	$7,0 \cdot 10^{-3}$	—	—
3,30	—	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	—	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
3,52	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
3,70	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs [] sont celles indiquées par CRANSTON et BROWN [63].



GRAPHIQUE XVIII

Degré d'hydrolyse en fonction du logarithme de la dilution ($\log V$).

force ionique I	CuSeO_4	CuSO_4
variable	$\square$	$\circ$
0,06	$\blacksquare$	$\bullet$
0,6	$\blacksquare$	$\bullet$

E. — Discussion des résultats.

Il ressort, de l'examen des tableaux et graphiques précédents, les constatations suivantes :

1^o l'équilibre de pH semble immédiat puisque, comme le montrent les tableaux XXXI et XXXII, les mesures effectuées dès la préparation des solutions et celles effectuées 3 et 7 jours plus tard sont identiques aux erreurs d'expérience près ;

2^o dans chaque cas envisagé, la fonction $\text{pH} = f(\log V)$ peut être représentée par deux segments de droite.

a) *Cas du séléniate de cuivre.*

A force ionique variable (graphique XVI), les valeurs mesurées se situent sur deux droites concourantes de pentes respectives 0,67 pour les solutions concentrées ($0,30 < \log V < 1,20$, c'est-à-dire $6,25 \cdot 10^{-2} < m < 5 \cdot 10^{-1}$) et 0,50 pour les solutions diluées ($1,20 < \log V < 2,35$, soit $4,5 \cdot 10^{-3} < m < 6,25 \cdot 10^{-2}$).

Les points correspondant aux trois solutions les plus diluées sont aberrants. Ceci ne nous surprend pas car le milieu est ici très peu tamponné.

Afin de négliger les variations du coefficient d'activité au cours de la dilution, nous avons également opéré à force ionique constante.

Nous avons choisi comme agent de dilution le nitrate de potassium. Bien que ce sel soit uni-univalent et que les rayons de ses ions soient différents de ceux de CuSeO_4 et CuSO_4 , il nous a paru assez bien convenir : il ne précipite pas avec les sels étudiés et ne donne pas en général de complexe.

A chaque force ionique considérée (0,06 et 0,6), les valeurs mesurées se rangent sur deux droites concourantes (graphique XVI) parallèles aux précédentes mais décalées par rapport à celles-ci vers les pH élevés, les droites obtenues à force ionique 0,06 étant les plus voisines de celles tracées à force ionique variable.

Le parallélisme de ces différentes courbes montre que la nature des ions basiques issus de l'hydrolyse ne dépend pas de l'activité du milieu. Nous remarquons aussi que la rupture de pente s'effectue aux forces ioniques 0,06 et 0,6 pour des valeurs de $\log V$ très voisines milieu. Nous remarquons aussi que la rupture de pente s'effectue aux forces ioniques 0,06 et 0,6 pour des valeurs de $\log V$ très voisines ($\log V = 2,4$ environ, c'est-à-dire $n = 3,9 \cdot 10^{-3}$) tandis que, à force ionique variable, cette rupture apparaît pour une solution plus concentrée ($\log V = 1,2$ ou $m = 6,25 \cdot 10^{-2}$).

b) *Cas du sulfate de cuivre.*

L'étude de la variation du pH en fonction du logarithme de la dilution nous a donné des résultats comparables à ceux obtenus avec le séléniate.

Nous avons aussi (graphique XVII) 2 groupes de 3 droites parallèles correspondant à des pH d'autant plus élevés que la force ionique est plus grande. En outre, la rupture de pente a lieu pour des concentrations du même ordre que précédemment :

log V égale 2,4 et 2,6 aux forces ioniques 0,6 et 0,06

log V égale 1,4 à force ionique variable.

D'après ce qui précède, le séléniate et le sulfate de cuivre se comportent de la même façon au cours de la dilution. De plus, les graphiques XVI et XVII sont sensiblement superposables. Nous pouvons donc affirmer que le séléniate et le sulfate de cuivre subissent les mêmes transformations au cours de la dilution.

La bibliographie concernant le séléniate de cuivre est peu importante et nous n'avons pas relevé de travaux ayant trait à la réaction ionique de ses solutions.

Le sulfate de cuivre, au contraire, a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs. Citons d'abord O'SULLIVAN [64] qui, avec une électrode à la quinhydrone, obtient un pH de 4,14 dans le cas d'une solution N/10 de CuSO_4 à 18°. HUGHES [65] utilisant une électrode de verre trouve, pour une solution de CuSO_4 M/20, un pH de 4,24 ; CRANSTON et BROWN [63], dont nous indiquons les résultats dans le tableau XXX et le graphique XVII, emploient une électrode de verre, dans leur étude de l'hydrolyse du sulfate de cuivre.

Comme nous l'avons déjà indiqué (page 76), ces deux derniers auteurs ont procédé à deux séries de mesures :

— l'une à partir du sulfate de cuivre pour analyses : comme le montre le graphique XVII, les résultats obtenus par ces auteurs sont alors en accord avec les nôtres : les points correspondants se situent, à une exception près, sur les deux segments de droites représentant la relation $\text{pH} = f(\log V)$ à force ionique variable ;

— l'autre à partir d'un sulfate de cuivre recristallisé en milieu légèrement acide pour éviter la formation de sel basique ; les points obtenus à partir des résultats de ces auteurs sont placés dans ce cas sur une droite de pente 0,50 (parallèle par conséquent à celles que nous avons obtenues en solution diluée) et située légèrement au-dessous de celle correspondant à la force ionique 0,06 (voir graphique XVII).

Selon ces auteurs, l'hydrolyse du sulfate de cuivre pourrait être représentée par les réactions ci-après :

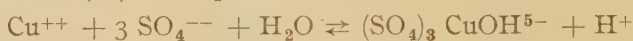


La constante d'hydrolyse calculée d'après la réaction (7) avec les valeurs expérimentales obtenues à partir du sel recristallisé en milieu légèrement acide est sensiblement constante. Elle est comprise entre $1,0 \cdot 10^{-8}$ et $2,3 \cdot 10^{-2}$ (*).

En conclusion, l'hydrolyse de CuSO_4 peut être représentée par la réaction (7) dans les limites de concentrations étudiées, c'est-à-dire entre $1,10^{-1}$ et $1,10^{-3}$ mole/litre.

Pour GURTER [66], les phénomènes d'hydrolyse dans le cas du sulfate de cuivre se modifient avec la dilution. Les réactions données par cet auteur sont les suivantes :

Si le titre (**) est supérieur à 0,1 :



et la constante d'hydrolyse vaut $1,6 \cdot 10^{-4}$.

Si le titre est inférieur à 0,1 :



et la constante d'hydrolyse vaut $2 \cdot 10^{-8}$.

La modification des phénomènes d'hydrolyse a donc lieu pour un titre égal à 0,1, c'est-à-dire pour une valeur de log V égale à 1,30.

Cette valeur correspond sensiblement à celle que nous avons observée (log V = 1,40) lorsque se produit la rupture de pente à force ionique variable (voir graphique XVII).

Selon PEDERSEN [68] la constante de l'équilibre



La constante d'hydrolyse de l'équilibre

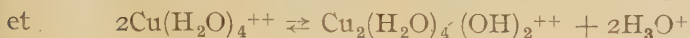
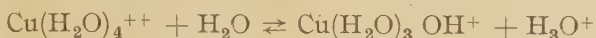


obtenue à 25° à partir du sulfate de cuivre par HAGISAWA [68 bis] est de 1 à $3 \cdot 10^{-11}$.

(*) Signalons une erreur numérique concernant la constante d'hydrolyse pour une dilution de 1 000 (litres/mole). Il faut lire $1,26 \cdot 10^{-8}$ au lieu de $1,6 \cdot 10^{-8}$ [63].

(**) Par analogie avec d'autres articles du même auteur ayant trait à l'hydrolyse des sels [67], le terme « titre » invoqué par ce chercheur semble être synonyme de « normalité ».

Dans l'hypothèse de la présence simultanée des deux équilibres :



ACHENZA [68 ter] a calculé les deux constantes d'hydrolyse. Les valeurs obtenues sont respectivement égales à $3,6 \cdot 10^{-8}$ et $2,7 \cdot 10^{-11}$. Les mesures de pH ont été effectuées sur des solutions de nitrate de cuivre en milieu légèrement acide nitrique et en présence de nitrate de potassium. La molarité de ces solutions était comprise entre $7,3 \cdot 10^{-4}$ et $1,168 \cdot 10^{-2}$ tandis que la force ionique était voisine de 0,1.

Ces recherches bibliographiques viennent corroborer nos résultats expérimentaux (dans le domaine des faibles concentrations).

En effet, si nous admettons avec les auteurs précités que les ions basiques issus de l'hydrolyse sont de la forme CuOH^+ , la réaction d'équilibre est la suivante :



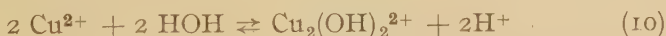
En appliquant dans ce cas la relation (6) :

$$\frac{\delta \text{ pH}}{\delta \log V} = \frac{n'}{q + 1}$$

nous calculons une pente théorique de 0,50 et nous constatons qu'elle est identique à celle que nous obtenons expérimentalement.

Il semble donc que pour les faibles concentrations il y ait prédominance d'ions basiques monomères CuOH^+ .

Lorsque la concentration de la solution est plus élevée, nos points expérimentaux se rangent sur une droite, mais la pente est ici 0,67. Cette pente correspond, d'après la relation (6) à $n' = 2$. L'ion basique formé serait donc bicondensé et correspondrait à la relation d'hydrolyse ci-après :



A chacun de ces équilibres correspond une constante d'hydrolyse que nous avons calculée à partir de nos valeurs expérimentales.

Nous avons :

$$K_1 = [\text{H}^+]^3 \cdot V^2/2 \quad \text{d'après l'équation (10)}$$

et
$$K_2 = [\text{H}^+]^2 \cdot V \quad \text{d'après l'équation (9)}.$$

Nos tableaux de chiffres nous ont montré que K_1 est constante aux concentrations élevées, tandis que K_2 l'est aux faibles.

Dans les tableaux XXXIV et XXXV ci-après, nous avons rassemblé ces constantes. Chaque valeur de K_1 (ou de K_2) figurée représente la moyenne des constantes obtenues pour les concentrations comprises entre les concentrations limites indiquées dans la première colonne.

TABIEAU XXXIV

Constantes d'hydrolyse du séléniate de cuivre.

force ionique variable	K_1	K_2
$6,25 \cdot 10^{-2} \leq m \leq 2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	—
$3,13 \cdot 10^{-3} \leq m \leq 6,25 \cdot 10^{-2}$	—	$2,5 \cdot 10^{-8}$
force ionique = 0,06		
$1 \cdot 10^{-3} \leq m \leq 1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	—
$2 \cdot 10^{-4} \leq m \leq 3,9 \cdot 10^{-3}$	—	$1,0 \cdot 10^{-8}$
force ionique = 0,6		
$2 \cdot 10^{-3} \leq m \leq 3,13 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-12}$	—
$5 \cdot 10^{-4} \leq m \leq 3,9 \cdot 10^{-3}$	—	$4,8 \cdot 10^{-9}$

TABIEAU XXXV

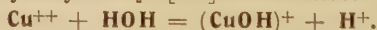
Constantes d'hydrolyse du sulfate de cuivre.

force ionique variable	K_1	K_2
$3,125 \cdot 10^{-2} \leq m \leq 5,10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$	—
$1,57 \cdot 10^{-3} \leq m \leq 6,25 \cdot 10^{-2}$	—	$2,3 \cdot 10^{-8}$
force ionique = 0,06		
$2 \cdot 10^{-3} \leq m \leq 1,56 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-12}$	—
$2 \cdot 10^{-4} \leq m \leq 3,9 \cdot 10^{-3}$	—	$8,2 \cdot 10^{-9}$
force ionique = 0,6		
$3,9 \cdot 10^{-3} \leq m \leq 6,25 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	—
$5 \cdot 10^{-4} \leq m \leq 3,9 \cdot 10^{-3}$	—	$5,0 \cdot 10^{-9}$

Les valeurs de K_2 que nous proposons pour le sulfate de cuivre à force ionique variable diffèrent peu de celles indiquées dans la littérature (voir tableau XXXVI ci-après).

TABIEAU XXXVI

Constantes d'hydrolyse $K_2 = [H^+]^2 V$ relatives à l'équilibre.



CRANSTON et BROWN [63]	GUTIER [66]	PEDERSEN [68]	GALEN
De $1,0 \cdot 10^{-8}$ à $2,3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	10^{-9}	$2,3 \cdot 10^{-8}$

En outre, nous remarquons que les constantes d'hydrolyse relatives au séléniate sont très voisines de celles obtenues avec le sulfate (tableaux XXXIV et XXXV). En prenant comme valeurs de K_1 et de K_2 la moyenne des valeurs obtenues pour CuSeO_4 et CuSO_4 il vient :

TABLEAU XXXVII

	K_1	K_2
$I = 0,6$	$3 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-9}$
$I = 0,06$	$1 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-9}$

Connaissant K_1 et K_2 , nous nous proposons d'établir une relation entre ces constantes, $[\text{H}^+]$ et m , relation qui nous permettra de comparer les pH calculés aux pH observés.

D'après les équilibres (9) et (10), nous pouvons poser :

$$[\text{CuOH}^+] [\text{H}^+] / [\text{Cu}^{++}] = K_2 \quad (11)$$

$$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}] [\text{H}^+]^2 / [\text{Cu}^{++}]^2 = K_1 \quad (12)$$

$$2[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}^{++}] = m \quad (13)$$

$$[\text{H}^+] = 2[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}] + [\text{CuOH}^+] \quad (14)$$

De ce système de quatre équations à quatre inconnues, on peut tirer $[\text{H}^+]$.

Soustrayons membre à membre les relations (13) et (14), il vient :

$$[\text{Cu}^{++}] = m - [\text{H}^+] \neq m$$

$[\text{H}^+]$ étant négligeable par rapport à c .

Remplaçant $[\text{Cu}^{++}]$ par m dans (11) et (12) on peut écrire ensuite :

$$[\text{CuOH}^+] [\text{H}^+] / m = K_2 \quad (15)$$

et :
$$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}] [\text{H}^+]^2 / m^2 = K_1 \quad (16)$$

d'où :
$$[\text{H}^+] = (2K_1 m^2 / [\text{H}^+]^2) + (K_2 m / [\text{H}^+])$$

ou encore :
$$[\text{H}^+]^3 - K_2 m [\text{H}^+] - 2K_1 m^2 = 0 \quad (17)$$

A partir de la relation (17), en donnant à K_1 et K_2 les valeurs indiquées dans le tableau XXXVII, nous avons calculé pour chaque

concentration m le pH de la solution correspondante. Dans les tableaux XXXVIII et XXXIX ci-après, nous avons consigné, à côté des pH ainsi calculés, les pH expérimentaux.

TABLEAU XXXVIII

I = 0,6 conc. m moles/l	CuSeO ₄			CuSO ₄	
	pH calc.	pH mes.	pH mes. —pH calc.	pH mes.	pH mes. —pH calc.
1,50 . 10 ⁻¹	4,25	4,16	—0,09	4,19	—0,06
1,25 . 10 ⁻¹	4,30	4,24	—0,06	4,26	—0,04
6,25 . 10 ⁻²	4,49	4,47	0,02	4,54	0,05
1,56 . 10 ⁻²	4,87	4,92	0,05	4,95	0,08
7,80 . 10 ⁻³	5,05	5,12	0,07	5,15	0,10
3,90 . 10 ⁻³	5,23	5,35	0,12	5,34	0,11
2,00 . 10 ⁻³	5,40	5,51	0,11	5,50	0,10
1,00 . 10 ⁻³	5,57	5,65	0,08	5,67	0,10

TABLEAU XXXIX

I = 0,06 conc. m moles/l	CuSeO ₄			CuSO ₄	
	pH calc.	pH mes.	pH mes. —pH calc.	pH mes.	pH mes. —pH calc.
1,56 . 10 ⁻²	4,70	4,74	0,04	4,80	0,10
7,80 . 10 ⁻³	4,89	4,96	0,07	5,05	0,16
3,90 . 10 ⁻³	5,08	5,18	0,10	5,23	0,15
2,00 . 10 ⁻³	5,24	5,33	0,09	5,40	0,16
1,00 . 10 ⁻³	5,42	5,51	0,09	5,56	0,14

L'examen des tableaux XXXVIII et XXXIX montre une bonne concordance (de l'ordre de 0,10 unité de pH) entre les valeurs calculées et les pH observés. Cette concordance est moins satisfaisante pour le sulfate de cuivre à force ionique 0,06, la différence étant alors de 0,15 unité de pH environ.

En conclusion, nous pouvons interpréter nos résultats expérimentaux en admettant la formation d'ions basiques de cuivre, ces ions étant les mêmes quel que soit l'anion (SeO₄⁻⁻ ou SO₄⁻⁻). Ces ions seraient de deux sortes. Il y aurait d'abord formation d'un ion « bicondensé » [Cu₂(OH)₂⁺⁺] qui, par dilution, se transformerait en ion [CuOH⁺].

CHAPITRE VII

ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE SÉLÉNIATE ET DE SULFATE DE CUIVRE

Étude conductimétrique comparée des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre à 25 °C.

La conductivité nous a paru une méthode intéressante pour étudier le séléniate de cuivre au cours de la dilution de ses solutions et comparer son comportement à celui du sulfate de cuivre dans les mêmes conditions.

Nous avons d'autre part essayé de déterminer à notre tour la conductivité équivalente limite du séléniate de cuivre.

Au cours des recherches bibliographiques qui précédèrent nos expériences, nous avons noté que la terminologie en cette matière variait selon les ouvrages.

Les termes ainsi relevés dans quelques livres cependant classiques sont consignés dans le tableau XL, suivant, les synonymes se trouvant sur une même ligne horizontale. Sur ce tableau figurent de gauche à droite, dans l'ordre chronologique de leur date de parution, quelques ouvrages de langue française (français, belges) et quelques traductions de textes allemands ou anglais.

Pour plus de clarté, nous retiendrons seulement dans cet exposé les termes cités par G. BRUHAT et G. CHARLOT adoptés, du moins en France, par un grand nombre de chercheurs.

T A B L E A U X L

	CHARLES 1951 [69]	PASCAL 1951 [70] AUDUBERT 1955 [71] DARMOIS 1960 [72]	BRUHAT 1959 [73] CHARLOT 1961 [74]	COLMANT 1960 [75]	BRUYLANT 1961 [76]	FAHUKENHAGEN 1984 [77] STROBEL 1962 [78]
Quantité d'électricité qui passe par seconde à travers une section de 1 cm ² pour une chute de potentiel de 1 volt/cm.	conductivité conductibilité conductance spécifique	conductibilité spécifique	conductivité	conductivité conductibilité spécifique	conductance spécifique conductivité	conductivité spécifique conductance spécifique
Quantité ci-dessus divisée par la concentration exprimée en équivalents g par ml.	conductance équivalente	conductibilité équivalente	conductivité équivalente	conductivité équivalente	conductivité équivalente	conductance équivalente
Valeur ci-dessus pour une dilution infinie	—	conductibilité équivalente limite	—	conductivité équivalente limite	—	—
Méthode mesurant ces valeurs	—	—	conductimétrique	conductimétrique	—	de conduc- tibilité conductométrique

Exposé de la technique

Les solutions dont nous avons mesuré les résistances ont été obtenues à l'aide de sels recristallisés dans de l'eau distillée. Les différentes concentrations ont été obtenues à partir de volumes suffisants d'une solution décimale complétés à 20 ml avec de l'eau distillée préalablement bouillie. Cependant, pour diminuer les erreurs aux grandes dilutions, nous avons d'abord préparé, à partir de la solution décimale, une solution millimolaire.

Les solutions à examiner étaient préparées le jour même de la mesure et plongées dans un thermostat à 25° pendant une heure avant de mesurer les résistances : ce laps de temps suffisait pour réaliser l'équilibre de températures.

L'appareil utilisé était le conductomètre METROHM E 182 [79].

De nouvelles mesures effectuées quatre jours après nous ont donné les mêmes valeurs avec une précision de 1 %.

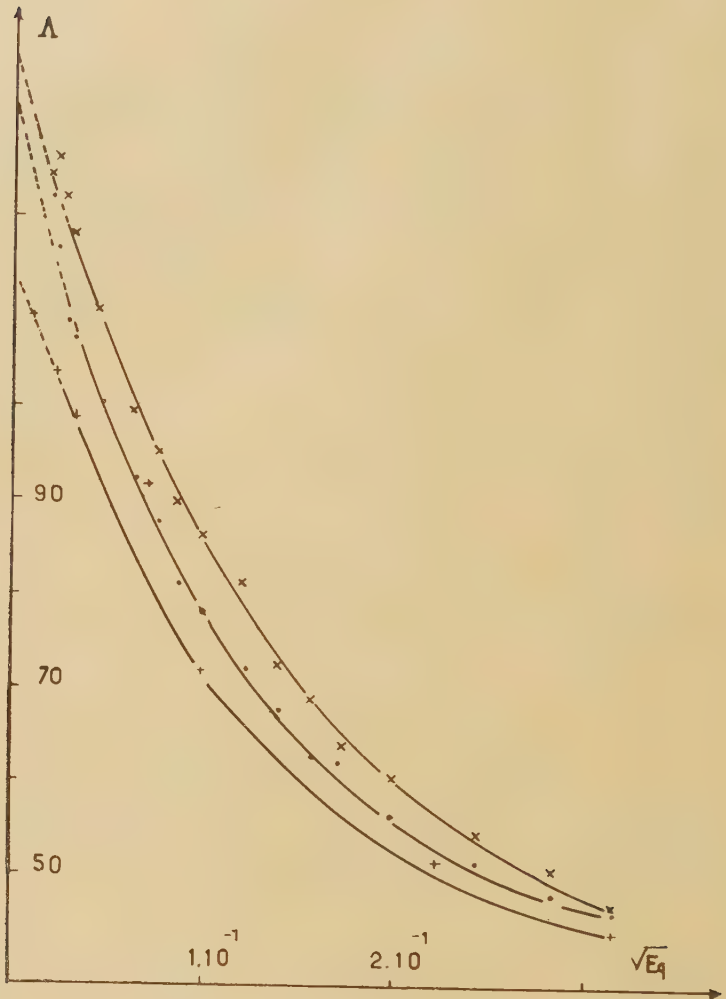
Résultats expérimentaux

Les conductivités équivalentes calculées à partir de nos résultats expérimentaux sont consignées dans le tableau XLI ci-après.

TABLEAU XLI

Conductivités équivalentes des solutions
de séléniate et de sulfate de cuivre à 25 °C.

Concentration (en équivalents grammes par millilitre)	Racine carrée de la concentration (en équivalents grammes par litre)	Conductivité équivalente	
		CuSeO ₄	CuSO ₄
1 . 10 ⁻⁴	3,16 . 10 ⁻¹	46,4	46,5
8 . 10 ⁻⁵	2,83 . 10 ⁻¹	47,8	50,4
6 . 10 ⁻⁵	2,45 . 10 ⁻¹	51,4	54,2
4 . 10 ⁻⁵	2,00 . 10 ⁻¹	56,1	60,2
3 . 10 ⁻⁵	1,73 . 10 ⁻¹	61,9	63,7
2,5 . 10 ⁻⁵	1,58 . 10 ⁻¹	62,1	68,7
2 . 10 ⁻⁵	1,41 . 10 ⁻¹	67,6	72,2
1,5 . 10 ⁻⁵	1,22 . 10 ⁻¹	71,8	81,2
1 . 10 ⁻⁵	1,00 . 10 ⁻¹	78,0	86,2
8 . 10 ⁻⁶	8,94 . 10 ⁻²	80,6	89,5
6 . 10 ⁻⁶	7,75 . 10 ⁻²	87,8	95,3
4 . 10 ⁻⁶	6,33 . 10 ⁻²	92,0	99,2
2 . 10 ⁻⁶	4,47 . 10 ⁻²	100,1	110,3
1 . 10 ⁻⁶	3,16 . 10 ⁻²	106,6	118,4
8 . 10 ⁻⁷	2 . 10 ⁻²	108,5	122,0
5 . 10 ⁻⁷	2,24 . 10 ⁻²	116,6	126,0
4 . 10 ⁻⁷	2,00 . 10 ⁻²	122,0	124,5



GRAPHIQUE XIX

Conductivité équivalente des solutions de séléniate de cuivre
et de sulfate de cuivre en fonction de la racine carrée
de la concentration exprimée en normalité.

- | | | |
|---|---------------------|--|
| × | séléniate de cuivre | } Valeurs
personnelles à 25° |
| . | sulfate de cuivre | |
| + | sulfate de cuivre | Valeurs de KOHLRAUSCH
et HOLBORN à 18°. |

Pour les concentrations inférieures à 0,02 équivalent-gramme par litre, nous avons tenu compte de l'influence de la conductivité propre du solvant, ici l'eau, qui n'est plus négligeable à de telles dilutions.

La courbe représentative de la conductivité équivalente, établie selon l'usage en fonction de la racine carrée de la concentration exprimée en équivalents-grammes par litre, constitue le graphique XIX.

Discussion des résultats

Nous remarquons que les deux courbes ont la même allure, celle du sulfate étant située légèrement au-dessus de celle du séléniate.

Dans les deux cas, la portion de courbe correspondant aux solutions les plus diluées (concentration inférieure à 0,01 éq.g/litre) est linéaire. Par extrapolation vers les concentrations nulles, la droite représentative coupe l'axe des ordonnées en un point d'ordonnée

132 pour le séléniate de cuivre et

136 pour le sulfate,

valeurs représentant les conductivités équivalentes limites de ces sels : la conductivité équivalente limite s'obtient en effet par extrapolation de la courbe $\Lambda = f(Eq)^{1/2}$ au point d'abscisse nulle.

Confrontation de nos résultats avec les données de la littérature

Nos recherches bibliographiques concernant la conductivité des solutions de séléniate de cuivre en fonction de la dilution ont été négatives. Par contre, une telle étude a été faite à 18 °C par KOHLRAUSCH et HOLBORN [80] pour le sulfate de cuivre.

La courbe que nous avons tracée en utilisant les valeurs de ces auteurs présente la même allure que celle obtenue avec nos résultats expérimentaux (graphique XIX). Elle devient notamment linéaire pour des concentrations inférieures à 0,01 équivalent-g par litre, obéissant ainsi pour ces fortes dilutions à la relation empirique de KOHLRAUSCH, applicable aux électrolytes forts, savoir :

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - a\sqrt{c}$$

relation dans laquelle c désigne la concentration en équivalents-g/litre.

Λ_c la conductivité équivalente à la concentration c ,

Λ_∞ la conductivité équivalente limite.

Les travaux de KOLHRAUSCH ont montré d'autre part que la conductivité équivalente limite d'un sel était la somme des conductivités ioniques limites, c'est-à-dire des mobilités, de ses ions constitutifs et nos résultats personnels s'avèrent en parfait accord avec les mesures antérieures de G. SUTRA [81] relatives à la mobilité des ions Cu^{++} , SO_4^{--} et SeO_4^{--} , déterminées par application de cette loi.

Pour cet auteur en effet, à 25 °C, les mobilités en question sont respectivement :

Cu^{++}	SO_4^{--}	SeO_4^{--}
56	79,8	75,7

Le tableau suivant les utilise et permet une excellente confrontation avec nos mesures graphiques :

	Conductivités équivalentes limites	
	d'après SUTRA	d'après nos mesures
CuSeO_4	$56 + 75,7 = 131,7$	132
CuSO_4	$56 + 79,8 = 135,8$	136

Etude conductimétrique des solutions de séléniate de cuivre en fonction de la température.

Les solutions de séléniate étudiées étaient respectivement : $1,25 \cdot 10^{-1}$, $6,25 \cdot 10^{-2}$, $3,125 \cdot 10^{-2}$ et $2,5 \cdot 10^{-2}$ normales.

Les mesures ont été faites à des températures comprises entre 24,3° et 80 °C.

Après un séjour de 24 heures dans un thermostat à la température considérée, nous avons mesuré les résistivités après nous être assurée que l'équilibre de température était réalisé.

Dans le tableau XLII ci-après, nous avons consigné nos résultats expérimentaux.

Les conductivités C sont représentées sur le graphique XX en fonction de la température t pour différentes normalités Eq.

A chaque concentration, les points se situent sur deux droites concourantes dont l'intersection correspond à une température voisine de 60°.

Nous avons d'ailleurs observé à cette température (points encadrés sur le graphique XX) l'apparition d'un précipité vert. Une remarque semblable a été faite lors de l'étude de la solubilité du séléniate de cuivre où la présence de précipité vert était décelée dès 45°

TABLEAU XLII

Conductivité des solutions de séléniate de cuivre
en fonction de la température.

Température (en °C)	Conductivités exprimées en mhos cm ⁻¹			
	Eq=2,5 . 10 ⁻³	Eq=3,125 . 10 ⁻²	Eq=6,25 . 10 ⁻²	Eq=1,25 . 10 ⁻¹
24,3	2,52 . 10 ⁻⁴	2,06 . 10 ⁻³	3,46 . 10 ⁻³	5,92 . 10 ⁻³
30	2,80 »	2,28 »	3,78 »	6,19 »
35	3,03 »	2,42 »	4,12 »	6,84 »
40	3,28 »	2,62 »	4,45 »	7,22 »
45	3,51 »	2,81 »	4,64 »	7,65 »
50	3,82 »	2,98 »	5,00 »	8,12 »
55	4,19 »	3,22 »	5,42 »	8,67 »
60	4,48 »	3,46 »	5,82 »	9,43 »
65	5,04 »	3,65 »	6,02 »	1,07 . 10 ⁻²
67,5	6,32 »	4,28 »	6,57 »	1,25 »
70	7,07 »	4,34 »	7,15 »	1,30 »
72,5	8,02 »	4,71 »	7,40 »	1,45 »
75	9,22 »	5,42 »	7,92 »	—
77,5	1,09 . 10 ⁻³	6,02 »	8,34 »	—

en solution saturée (I^{re} partie, chap. IV, p. 39, c'est-à-dire pour une solution 2,504 normale (*).

D'après ce graphique, nous voyons que la conductivité du séléniate de cuivre augmente linéairement avec la température jusqu'à 60°. Au-dessus de cette température, en présence de précipité vert, l'augmentation est toujours linéaire mais plus importante.

L'accroissement de la conductivité des solutions ioniques avec l'élévation de la température est générale. Elle peut, en effet, être représentée par une formule trinôme [70], généralement rapportée à la différence (t-18°), 18° étant la température à laquelle ont été effectuées les mesures de KOHLRAUSCH :

$$C_t = C_{18^\circ} [1 + \alpha (t-18) + \beta (t-18)^2]$$

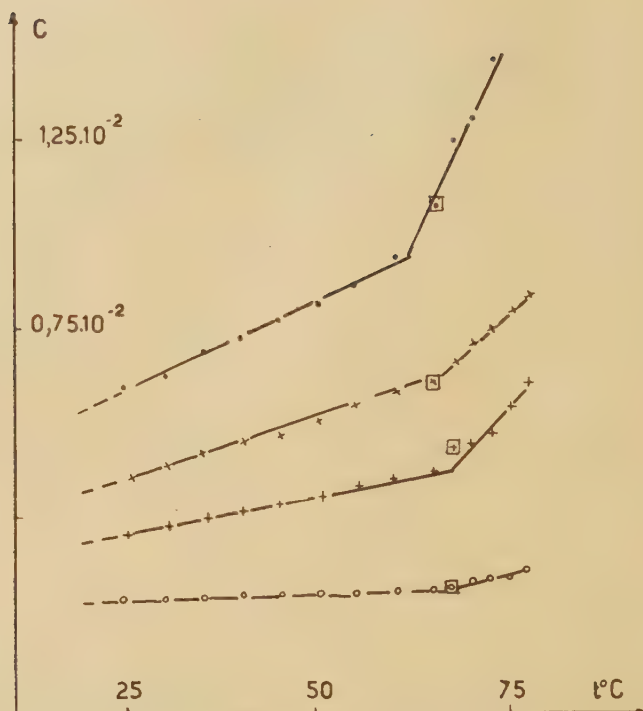
α est de l'ordre de 0,02 pour la plupart des sels, β atteint rarement $7 \cdot 10^{-5}$.

Nous avons essayé d'appliquer cette formule sous sa forme simplifiée, c'est-à-dire avec $\beta = 0$, à nos valeurs expérimentales.

Il vient donc :

$$C_t = C_{18^\circ} [1 + \alpha (t-18)].$$

(*) Sa densité est de 1,240 et elle contient 21,7 g de sel dissous dans 100 g de solution.



GRAPHIQUE XX

Conductivité des solutions de séléniate de cuivre en fonction de la température.

Normalité

- 1,25 . 10⁻¹
- × 6,25 . 10⁻²
- + 3,125 . 10⁻²
- 2,5 . 10⁻³

La détermination de α pour différentes concentrations E_q en utilisant par exemple les conductivités à 35 et 55° nous a donné :

E_q	α
1,25 . 10 ⁻¹	0,017
6,25 . 10 ⁻²	0,021
3,125 . 10 ⁻²	0,022
2,5 . 10 ⁻³	0,026

DEUXIÈME PARTIE

Séléniates basiques de cuivre

CHAPITRE I

INTRODUCTION

A. — Généralités sur les sels basiques.

L'alcalinisation ménagée de solutions de certains sels de métaux lourds provoque généralement la formation de précipités de composition intermédiaire entre celle du sel neutre et celle de l'hydroxyde.

La composition de ces précipités peut ne pas varier de façon continue et présenter les caractéristiques de composés daltoniens que l'on appelle, dans ce cas, sels basiques.

De façon plus précise, on peut avec M. GELOSO et P. DESCHAMPS [82] définir un sel basique par le rapport cation/anion.

« Sera considéré comme sel basique tout sel pour lequel ce rapport est supérieur à celui du sel neutre, ce rapport n'étant pas susceptible de variations continues. »

Ce sel pourra également être caractérisé par son **indice de basicité** (GELOSO et DESCHAMPS), en appelant ainsi le nombre de moles d'hydroxyde unies à une mole de sel neutre. Un sel neutre BA par exemple donnera un sel basique de formule $BA, xB(OH)_n$ dans laquelle x est l'indice de basicité.

Les sels basiques sont connus depuis longtemps et leur emploi s'étend à des domaines aussi variés que ceux de la thérapeutique (le carbonate et le nitrate de bismuth sont inscrits au Codex de 1949), de l'agriculture (bouillies bordelaise et bourguignonne) ou de la peinture (pigments).

Ces sels ont été l'objet de nombreuses recherches et les résultats obtenus par différents auteurs pour un même sel ne sont pas toujours concordants. En effet, les sels basiques sont difficiles à étudier, leur formation, leur stabilité, leur structure étant souvent sous la dépendance des conditions opératoires : température, concentration des solutions. De plus, ils évoluent avec le temps. On conçoit alors que, suivant les méthodes employées, on aboutisse à des résultats différents.

Trois hypothèses sur la constitution des sels basiques sont généralement en présence. J. FAUCHERRE [83] a résumé les conclusions de ces différents travaux :

Première thèse. — « Les sels basiques sont des composés bien définis, bien cristallisés, de structure spécifique. »

L'existence de ces sels a été mise en évidence par de nombreuses méthodes : diagrammes aux rayons X, isothermes de solubilité, méthode des restes, conductimétrie, potentiométrie. C'est ainsi que différents auteurs ont reconnu, par l'une ou l'autre de ces méthodes, le sulfate tétracuvrique, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, sel très peu soluble.

Deuxième thèse. — « Les sels basiques sont des sels possédant le réseau cristallin de l'hydroxyde avec substitution partielle des groupements OH par l'anion, soit de façon organisée, soit de façon incohérente. »

Cette thèse a été proposée par FEITNECHT [84, 85, 86, 87] au cours d'études aux rayons X de nombreux sels basiques très peu solubles.

Troisième thèse. — « Les sels basiques ne sont pas des composés définis, mais des micelles colloïdales d'hydroxydes adsorbant plus ou moins les anions du milieu dans lequel elles sont nées. »

Ainsi A.-K. DEY et GHOSH [88] supposent que, par précipitation ménagée des sels de cuivre par un hydroxyde soluble, il ne se forme pas de sel basique mais l'hydroxyde de cuivre qui a adsorbé des anions, par exemple des ions SO_4^{--} dans le cas du sulfate de cuivre.

J. FAUCHERRE [83] a proposé une synthèse de ces trois hypothèses sur la constitution des sels basiques : « les uns sont très peu solubles et n'émettent pas d'ions basiques correspondants en solution, les autres sont assez ou très solubles et libèrent en phase aqueuse des ions basiques de constitution bien définie dépendant de celle du solide. »

Ainsi M. GELOSO et P. DESCHAMPS [89] ont indiqué que les sels basiques de cuivre, sels très peu solubles, se classaient dans la première

catégorie. Ces auteurs [90] ont notamment montré que les sulfates basiques de cuivre n'émettaient, en solution, qu'une faible quantité d'ions basiques qui, du fait de la grande dilution, se trouvaient dissociés en ions simples Cu^{++} , SO_4^{--} et OH^- .

B. — But des travaux entrepris.

Nos travaux ayant pour objet l'étude des séléniates basiques de cuivre et leur comparaison avec les sulfates correspondants, nous avons recherché dans la littérature les publications les concernant.

De cette bibliographie, il résulte que l'importance des travaux relatifs à ces deux groupes de sels est très différente : si le sulfate basique de cuivre attire depuis longtemps de nombreux chercheurs, il n'en est pas de même du séléniate pour lequel nous n'avons relevé que peu de publications.

CHAPITRE II

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES SULFATES ET SÉLÉNIATES BASIQUES DE CUIVRE

A. — Sulfates basiques de cuivre.

Les premiers travaux concernant les sels basiques datent de 1800. PROUST [91], le premier, étudia les sels basiques et en particulier ceux de cuivre.

A la suite de cet auteur, de nombreux chercheurs s'intéressèrent aux sulfates basiques de cuivre. Parmi ceux-ci, nous citerons FONZES-DIACON [92] qui publia en 1914 un mémoire sur les sulfates basiques de cuivre : par action d'un alcali libre ou carbonaté sur une solution de sulfate de cuivre, il obtint un sulfate tétracuvrique hydraté à 4 ou 5 molécules d'eau selon les conditions de la précipitation.

Quoique les méthodes d'obtention de ces sels soient en général voisines de celle précitée (action d'un alcali libre ou carbonaté sur une solution de sulfate de cuivre), les formules attribuées varient suivant les auteurs : ainsi, pour le rapport moles CuO /moles SO_4 , on trouve des valeurs comprises entre 3 et 20.

En 1936, dans son travail « Sur la définition des sulfates basiques de cuivre », BINDER [93] a donné un résumé des publications antérieures relatives à ces sels. Il a ainsi relevé dix-huit formules différentes attribuées aux sulfates basiques de cuivre obtenues par action des solutions de sulfate cuivrique sur les alcalis. Ces formules varient entre $\text{SO}_3, 2 \text{ CuO}, n \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_3, 20 \text{ CuO}, n \text{ H}_2\text{O}$.

TABLEAU XXXIX

Résumé synoptique des travaux parus depuis 1935
concernant l'action des alcalis sur les solutions aqueuses de sulfate de cuivre.

Auteurs	Concentration des solutions	Méthode d'investigation	Temp. (°C)	Formule attribuée
H.B. WEISER, W.-O. MILLIGAN et E.-L. COOK [94]	CuSO ₄ (0,1-1,0 N) alcali (0,1-1,0 N)	Spectre de diffraction de RX Mesure du pH (électrode de verre) Analyse chimique	ambiante	$a^* \leq 1,50$; 4 CuO, SO ₃ , 3 H ₂ O $a^* = 1,60$; 5 CuO, SO ₃ , x H ₂ O
M.-L. BROUTY [95]	SO ₄ Cu (0,02 M) soude N	Mesure de pH (électrode de verre) à force ionique constante		SO ₄ Cu, 3 Cu (OH) ₂ , n H ₂ O
BARUN CHANDRA HALDAR [96]	1°) CuSO ₄ (0,04 à 0,1 M) NaOH (0,18 à 0,48 M) 2°) CuSO ₄ (0,1 M) NaOH (0,48 M)	Thermométrie »	1-5 »	CuSO ₄ , 3 CuO CuSO ₄ , CuO CuSO ₄ , 3 CuO
CARRIÈRE, GUITER et PORTAL, [97]	Cu ⁺⁺ 0,1 N	Mesure du pH (colorimétrie) Analyse chimique	—	SO ₃ , 4 CuO SO ₃ , 10 CuO (pH instantané seulement)
MONDAIN-MONVAL et BLOY [98]	CuSO ₄ 166,5 g/l CaO 4,31 g/l	Mesure du pH (électrode de platine)	—	SO ₃ , 4 Cu (OH) ₂ SO ₃ , 10 Cu (OH) ₂

* a = mole NaOH versée/mole exigée par l'hydroxyde.

TABLEAU XXXIX (suite)

Auteurs	Concentration des solutions	Méthode d'investigation	Temp. (°C)	Formule attribuée
GELOSO et DESCHAMPS [99]	SO ₄ Cu (0,00134 à 0,0063 M) NaOH N ou NH ₄ OH	Mesure du pH (électrode de verre)	32-16 100	SO ₄ Cu, 3 Cu(OH) ₂ , Aq SO ₄ Cu, 2 Cu(OH) ₂ , Aq
DESCHAMPS [100]	SO ₄ Cu (0,00159-0,0256 M)	Conductimétrie, étude des « cassures » des courbes de titrage	84	a* < 1,33 : SO ₄ Cu, 2 Cu(OH) ₂ 1,33 < a < 1,50 : SO ₄ Cu, 3 Cu(OH) ₂ en solution diluée SO ₄ Cu, 2 Cu(OH) ₂ disparaît
HEUBEL [101]	CuSO ₄ (1/30 à 1/2 M)	Conductimétrie	20	3 Cu(OH) ₂ , SO ₄ Cu
NÄSÄNEN et TAMMINEN [102]	CuSO ₄ (0,01-0,02 M) alcali (0,374 · 10 ⁻² - 1,344 · 10 ⁻²)	Mesure du pH (électrode de verre)	25	3 Cu(OH) ₂ , CuSO ₄
SCHWAB et POLYDOROPoulos [103]	Cu(NO ₃) ₂ (0,003-0,124 M) NaOH N/10 H ₂ SO ₄ N/10	Addition à un volume connu de Cu(NO ₃) ₂ d'un volume connu de H ₂ SO ₄ et mesure du pH par addition de soude	—	3 Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄
DESCHAMPS [104]	CuSO ₄ (0,0318-0,00159 M)	Conductimétrie (étude des pentes des courbes de titrage)	84	SO ₄ Cu, 2 Cu(OH) ₂

* a = mole NaOH versée/mole exigée par l'hydroxyde.

Quant aux sels formés respectivement par :

a) action des solutions aqueuses de sulfate cuivrique sur l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre,

b) action des solutions aqueuses de sulfate cuivrique sur divers oxydes, hydroxydes et carbonates métalliques,

c) hydrolyse des solutions de sulfate cuivrique, cet auteur [93], outre les dix-huit formules précédentes, en signale une vingtaine d'autres !

Devant ce nombre incontestablement trop élevé, BINDER lui-même a repris l'étude de ces sels par la méthode des isothermes de solubilité et la méthode des restes. De plus, il a confirmé l'existence des sels basiques ainsi obtenus à l'aide des spectres de diffraction de rayons X et par des mesures de susceptibilité magnétique.

Que ce soit par action de l'acide sulfurique ou du sulfate de cuivre sur l'oxyde cuivrique anhydre ou sur son hydroxyde, ou encore par action des alcalis sur les solutions de sulfate cuivrique en excès, seul le sulfate tétracuvrique $4 \text{ CuO}, \text{ SO}_3, 4 \text{ H}_2\text{O}$ a été mis en évidence à 22° .

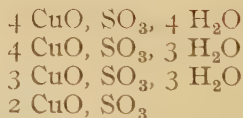
A 100° l'existence de deux sulfates basiques $4 \text{ CuO}, \text{ SO}_3, 4 \text{ H}_2\text{O}$ et $3 \text{ CuO}, \text{ SO}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$ a été établie.

L'hydrolyse de solutions aqueuses de sulfate de cuivre à l'ébullition donne, suivant les concentrations, l'un de ces deux sels.

De plus, par deshydratation à 150° , le sulfate basique $4 \text{ CuO}, \text{ SO}_3, 4 \text{ H}_2\text{O}$ perd une molécule d'eau en donnant un autre sulfate basique $4 \text{ CuO}, \text{ SO}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Le sulfate basique $\text{SO}_3, 2 \text{ CuO}$ a été trouvé par décomposition à 650° du sulfate cuivrique anhydre et caractérisé par son spectre de diffraction aux rayons X.

En résumé, BINDER a obtenu et caractérisé quatre sulfates basiques de cuivre :



le premier et le troisième étant seuls obtenus par voie aqueuse.

Depuis la thèse de BINDER, de nombreux travaux concernant les sulfates basiques de cuivre ont été cités. Nous en donnons un résumé dans le tableau ci-après. Nous n'avons retenu que ceux qui ont trait aux sulfates basiques de cuivre obtenus par action d'un alcali sur une solution de sulfate de cuivre.

D'après le tableau ci-dessus, nous voyons que l'existence du sulfate tétracuvrique $\text{CuSO}_4, 3 \text{ CuO}, n \text{ H}_2\text{O}$ est reconnue par tous les auteurs quelle que soit la température et la méthode d'investigation utilisée.

Par contre, si GELOSO et DESCHAMPS ont bien mis en évidence, par des mesures potentiométriques [99] ou conductimétriques [100] et [104], le sulfate tricuvrique, $\text{CuSO}_4, 2 \text{ CuO}, n \text{ H}_2\text{O}$, ce sel ne se forme qu'en solution concentrée et à température élevée (80-100°).

De même encore, si les deux sels basiques précédents furent identifiés par BINDER par la méthode des restes, cette méthode n'a pas permis de déceler les sulfates basiques de formules :

$\text{SO}_3, 10 \text{ CuO}$	[94]
$\text{SO}_3, 10 \text{ Cu(OH)}_2$	[95]
$5 \text{ CuO}, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$	[93]
$\text{Cu SO}_4, \text{CuO}$	[93].

B. — Séléniates basiques de cuivre.

La bibliographie concernant les séléniates basiques de cuivre est très réduite bien que l'existence de ces sels soit connue depuis longtemps.

En effet, dès 1893, BOGDAN [105] signale la formation d'un sel de formule $2 \text{ SeO}_3, 3 \text{ CuO}, 4 \text{ H}_2\text{O}$, obtenu par chauffage vers 220-240° d'une solution de séléniate neutre.

Quelques années après, METZNER [106], en chauffant à 70° une solution de séléniate neutre, prépare un sel basique auquel il attribue la formule $2(\text{CuOSeO}_3), \text{CuO}, 5 \text{ H}_2\text{O}$ qu'on peut encore écrire : $2\text{SeO}_3, 3\text{CuO}, 5\text{H}_2\text{O}$.

Les sels basiques obtenus par ces deux auteurs ont des formules très voisines puisqu'elles ne diffèrent que par le nombre de molécules d'eau.

Assez récemment, au cours d'une étude plus approfondie, BARONI [107] fait agir, sur des solutions de séléniate de cuivre, de l'hydroxyde cuivrique bleu micro-cristallin préparé par le procédé de PELIGOT [108].

La méthode d'investigation utilisée est celle des restes de SCHREINMAKER. L'auteur trouve ainsi que le rapport

$$\text{mole CuO} / \text{mole SeO}_4 = 4 \quad \text{à } 30^\circ\text{C.}$$

L'analyse directe du produit séché à l'air confirme ce résultat et permet en outre d'attribuer à ce composé la formule



Par lavage avec de l'eau, ce sel ne s'altère pas. Chauffé à 150 °C, il perd une molécule d'eau en donnant le sel $\text{SeO}_3, 4 \text{ CuO}, 3 \text{ H}_2\text{O}$.

A 100° une étude similaire montre l'existence de $\text{SeO}_3, 4 \text{ CuO}, 4 \text{ H}_2\text{O}$. Il se forme également à cette température un sel moins basique de formule $\text{SeO}_3, 3 \text{ CuO}, 2 \text{ H}_2\text{O}$.

L'auteur conclut que ce dernier sel a la même formule, aux molécules d'eau près, que les sels préparés par BOGDAN et par METZNER. Or, à ce propos nous avons relevé une erreur dans la publication de BARONI. En effet, d'après cet auteur, par chauffage du séléniate neutre de cuivre, METZNER obtiendrait à 70° le sel $\text{SeO}_3, 3 \text{ CuO}, 5 \text{ H}_2\text{O}$ tandis que le composé préparé par BOGDAN à 250° serait un hydrate contenant seulement quatre molécules d'eau. Mais en nous reportant aux articles originaux de ceux-ci [105] nous constatons que les formules proposées sont les suivantes :

et
$$\begin{array}{l} 2 \text{ SeO}_3, 3 \text{ CuO}, 4 \text{ H}_2\text{O} \text{ (BOGDAN)} \\ 2 (\text{CuOSeO}_3), \text{ CuO}, 5 \text{ H}_2\text{O} \text{ (METZNER)}. \end{array}$$

La conclusion de BARONI que nous indiquons ci-dessus est par conséquent inexacte ; la formule qu'il propose est différente de celles données par BOGDAN et par METZNER.

GAUTHIER [108 bis] a préparé, en milieu aqueux, deux séléniates basiques de cuivre par action de l'acétate basique de cuivre insoluble de formule $\text{Cu} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ sur du sulfate de sodium. Le sel obtenu à température ordinaire est le sel anhydre $\text{CuSeO}_4, 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$ tandis qu'à 60 °C il se forme le dihydrate.

Nous avons résumé dans le tableau ci-après les travaux antérieurs aux nôtres concernant les séléniates basiques de cuivre.

TABLEAU XL

Résumé synoptique des travaux antérieurs
concernant les séléniates basiques de cuivre.

Auteur	Méthodes d'investigation	Température t °C	Formule attribuée
BOGDAN [105]	Analyse chimique	220-240	$2 \text{ SeO}_3, 3 \text{ CuO}, 4 \text{ H}_2\text{O}$
METZNER [106]	Analyse chimique	70	$2 (\text{CuOSeO}_3), \text{ CuO}, 5 \text{ H}_2\text{O}$
BARONI [107]	Restes et analyse chimique	30	$\text{SeO}_3, 4 \text{ CuO}, 4 \text{ H}_2\text{O}$
BARONI [107]	Restes et analyse chimique	150 100	$\text{SeO}_3, 4 \text{ CuO}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ $\text{SeO}_3, 4 \text{ CuO}, 4 \text{ H}_2\text{O}$ et
GAUTHIER [108 bis]	Analyse chimique	ordinaire 60	$\text{SeO}_3, 3 \text{ CuO}, 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\text{Cu SeO}_4, 3 \text{ Cu} (\text{OH})_2$ $\text{Cu SeO}_4, 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$

Nous voyons donc d'après le petit nombre de publications relatives aux séléniates basiques de cuivre que ces sels ont été peu étudiés.

Aussi nous sommes-nous proposée de poursuivre, par d'autres méthodes, les recherches les concernant et de retrouver ainsi, le cas échéant, les sels obtenus par les auteurs précédemment cités.

CHAPITRE III

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE PERSONNELLE DU pH DES SOLUTIONS DE SÉLÉNIATE DE CUIVRE AU COURS DE L'ALCALINISATION PAR LA SOUDE TITRÉE

Introduction

L'étude des sels basiques peut être entreprise de deux manières différentes, soit par analyse du précipité, soit par celle de la solution.

La méthode des restes permet d'établir la composition du précipité avec grande certitude, mais elle nécessite de nombreux dosages et s'avère insuffisante pour déceler les formes instables.

Par contre, les modifications de la solution au cours du titrage peuvent être suivies par des mesures physico-chimiques appropriées, telles que la conductimétrie ou la potentiométrie.

Nous envisagerons ici les variations de pH de solutions de séléniate de cuivre au cours de l'alcalinisation par de la soude titrée.

La détermination de l'indice de basicité d'un sel peut, avec certaines réserves formulées par GELOSO et DESCHAMPS [82], se déduire des points singuliers des courbes de pH. Une telle étude a été entreprise par de nombreux auteurs comme nous l'avons signalé à propos du sulfate de cuivre (chapitre II, tableau XXXIX) et notamment par B. CHARRETON [109] dans une étude sur les sels basiques de plomb. Les considérations théoriques sur la précipitation des sels basiques exposées par cet auteur sont reproduites ci-après.

Soit $A^{2/\zeta} M$ un sel neutre de métal divalent : nous représentons les sels basiques par la formule dualistique $A^{2/\zeta} M, x M(OH)_2$ où ζ est la valence de l'anion A (porteur de ζ charges négatives) et x l'indice de basicité.

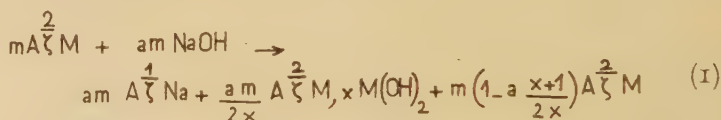
« Soit m la concentration molaire initiale du sel neutre et a la fraction d'équivalent d'hydroxyde alcalin ajouté à une époque donnée du titrage.

S'il y avait simplement précipitation de l'hydroxyde $M(OH)_2$, les courbes représentant le pH ou la conductibilité en fonction de a auraient toutes un point singulier correspondant à l'abscisse $a=2$. D'autre part, la concentration de l'anion A^ζ resterait constante.

En réalité, les courbes expérimentales montrent le plus souvent l'existence de plusieurs points singuliers dont l'abscisse est inférieure à 2.

Si l'abscisse de ces points ne varie pas avec la concentration initiale, l'équilibre atteint, on peut conclure à l'existence de sels basiques dont l'indice de basicité se déduit précisément de l'abscisse du point singulier correspondant.

En effet, la réaction de formation d'un sel basique insoluble $A^{2/\zeta} M, x M(OH)_2$ par addition de soude à la solution de sel neutre $A^{2/\zeta} M$ est la suivante :

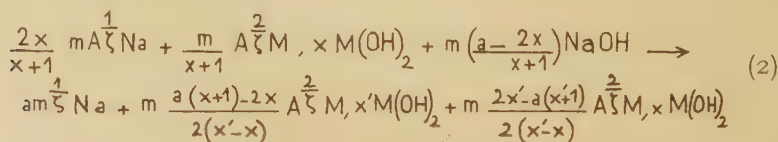


La précipitation du sel basique d'indice x est complète lorsque $a=2x/(x+1)$. Jusqu'à cette valeur, les ions OH^- sont employés en majeure partie à la formation du précipité ; cependant, à mesure que diminue la concentration des ions A^ζ et M^{+2} , le pH augmente de façon que le produit de solubilité du sel basique d'indice x reste constant.

À la fin de la précipitation de ce sel, c'est-à-dire pour : $a=2x/(x+1)$ le pH croît rapidement jusqu'à ce que soit atteinte une valeur de transition pH_T suffisante pour qu'un second sel plus basique, ou l'hydroxyde, puisse se former.

Soit x' l'indice de ce deuxième sel.

À partir de $a=2x/(x+1)$, l'équation de la réaction au cours du titrage est :



La transformation du sel basique d'indice x en sel basique d'indice x' est complète lorsque $a = 2 x' / (x' + 1)$.

Dans le cas de l'hydroxyde : $x' = \infty$ et $a = 2$.

En faisant le même raisonnement que plus haut, on voit qu'une brusque augmentation de pH doit correspondre à cette nouvelle valeur de a , le pH étant resté très voisin de pH_T tant que les deux sels étaient en présence.

Les indices de basicité x des divers sels basiques pouvant se former successivement se déduisent donc des abscisses correspondantes des points singuliers des courbes de pH par la relation simple $x = a / (2 - a)$. »

Mode opératoire

pH mètre utilisé

Le pH mètre à électrode de verre [62] déjà employé dans la première partie de ce travail donnait une précision de 0,05 unité de pH. D'après le constructeur, pour des pH voisins de celui de la solution étalon, cette précision atteint 0,02 unité de pH.

Préparation des solutions

Les solutions de séléniate de cuivre étaient obtenues en ajoutant extemporanément à un volume donné de solution 0,5 M la quantité d'eau distillée bouillie nécessaire à l'obtention de la concentration désirée. La solution d'hydroxyde de sodium utilisée était soit molaire, soit 2 fois molaire; la burette la contenant était munie d'un piège à anhydride carbonique. Nous avons effectué des mesures soit immédiatement après addition d'alcali, soit après un certain temps de vieillissement.

A. — Solutions non vieilles.

Mode opératoire

A un volume donné de solution de séléniate de cuivre de concentration connue, nous avons ajouté des quantités croissantes de soude titrée. Immédiatement après chaque affusion d'alcali, nous avons mesuré le pH.

Le milieu était continuellement agité par un agitateur magnétique sauf pendant la mesure de pH. Nous avons, dans tous les cas, opéré à température ambiante (température comprise entre 15 et 21 °C), soit à l'air libre, soit sous atmosphère d'azote.

Résultats expérimentaux

a) Mesures à l'air libre.

1° Solutions diluées.

Les solutions de CuSeO_4 étaient respectivement $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ et $4,55 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Les volumes de solution de séléniate étaient compris entre 55 et 500 ml et le pH mesuré après chaque addition de 0,25 ml de soude normale.

Nous avons remarqué que le pH ne se stabilisait pas immédiatement après affusion de l'alcali ; il diminuait en général de 0,1 unité environ et devenait constant au bout de 5 minutes en moyenne. Nous avons retenu dans nos tableaux et graphiques ce dernier chiffre.

Cependant, pour une valeur de a (a étant le rapport entre le nombre de moles d'alcali ajouté et celui de séléniate) voisine de 1,50, la diminution de pH était plus grande et pouvait atteindre une unité de pH. Le temps nécessaire à sa stabilisation était alors d'une vingtaine de minutes.

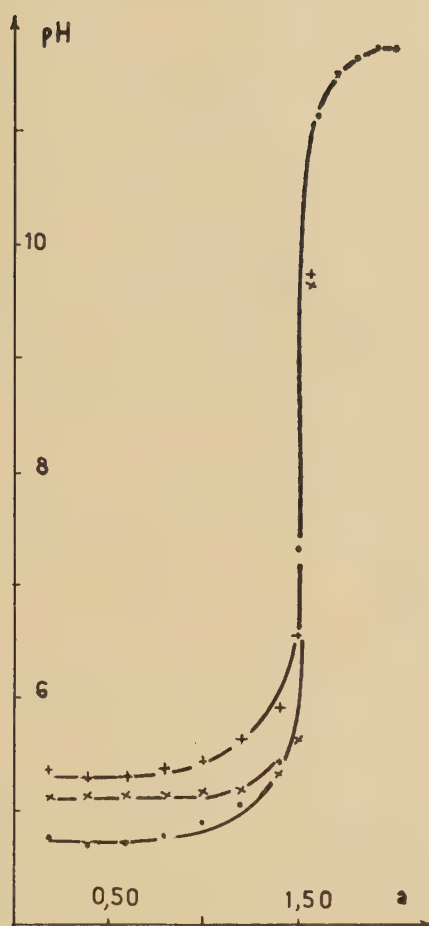
TABLEAU XLI

Alcalinisation, par la soude, des solutions diluées de CuSeO_4 .

pH de la solution surnageante en fonction
de $a = \text{moles de NaOH ajoutée} / \text{moles de CuSeO}_4$
pour diverses valeurs de m ,
concentration de CuSeO_4 en moles par litre.

a	pH		
	$m = 5 \cdot 10^{-3}$	$m = 1 \cdot 10^{-2}$	$m = 4,55 \cdot 10^{-2}$ (21 °C)
0,20	5,35	5,13	4,75
0,40	5,30	»	4,70
0,60	»	»	»
0,80	5,35	5,15	4,75
1,00	5,45	»	4,88
1,20	5,65	5,20	5,05
1,40	5,90	5,35	5,42
1,50	6,53	5,65	7,30
1,56	9,75	9,65	—
1,60	—	—	11,16
1,70	—	—	11,50
1,80	—	—	11,65
1,90	—	—	11,71
2,00	—	—	»
2,10	—	—	11,60*
2,20	—	—	11,60

* Le précipité commence à verdier.



GRAPHIQUE XXI

pH instantanés, en fonction de a, des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude à l'air libre et à température ambiante.

- $m = 45,5 \cdot 10^{-3}$
- × $m = 10,0 \cdot 10^{-3}$
- + $m = 5,0 \cdot 10^{-3}$

La durée de chaque expérience jusqu'à $a=1,50$ était de 1 h 40 en moyenne. Une demi-heure était encore nécessaire pour atteindre la valeur $a=2$.

Dans tous ces dosages, nous avons observé, dès l'affusion des premières gouttes d'alcali, la formation d'un précipité pulvérulent bleu pâle dont l'importance augmente avec les quantités croissantes d'alcali. Son aspect reste le même tout au long du dosage jusqu'à ce que a soit supérieur à 2.

A ce moment-là, le précipité change de teinte : il devient vert foncé, puis noir, la solution surnageante qui s'est peu à peu décolorée étant alors tout à fait incolore.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XLI ci-dessus et sur le graphique XXI où les pH sont donnés en fonction du rapport $a = \text{moles NaOH} / \text{moles CuSeO}_4$.

De l'examen du tableau XLI et du graphique XXI découlent les remarques ci-après :

— quelle que soit la concentration de la solution, il existe une variation brusque de pH pour une valeur de a égale à 1,50 ;

— ces courbes se superposent, depuis les pH les plus bas jusqu'aux plus élevés, suivant les concentrations décroissantes lorsque a est plus petit que 1,50.

2° Solutions concentrées.

Nous avons procédé ensuite à une étude semblable à la précédente mais en milieu plus concentré. Les solutions étudiées étaient respectivement $8,33 \cdot 10^{-2}$ M et $1,429 \cdot 10^{-1}$ M.

Les volumes de séléniate utilisés étaient compris entre 30 et 60 ml. Une solution de soude molaire était ajoutée goutte à goutte et le pH mesuré après chaque addition d'un demi-millilitre. Chaque expérience durait environ 2 heures pour les solutions $8,33 \cdot 10^{-2}$ M et 4 heures pour les solutions $1,429 \cdot 10^{-1}$ M, la stabilité étant dans ce dernier cas plus longue à obtenir qu'en solution diluée. Au point d'impact de chaque goutte d'alcali, il se forme une tache d'un bleu vif qui disparaît par agitation. Nous observons alors la formation d'un précipité pulvérulent vert pâle et la décoloration progressive de la solution surnageante.

Malgré de nouvelles additions d'alcali, la solution demeure incolore mais le précipité change de teinte pour une valeur de a voisine de 1,44 ; il devient bleu pâle comme celui obtenu en solution diluée. Mais, si l'affusion de soude se poursuit, il prend une couleur verte foncée lorsque a égale 1,60 environ, puis brunit en augmentant de volume et ceci d'autant plus rapidement que la solution est plus concentrée.

Cependant, dans quelques expériences seulement, le précipité bleu foncé d'hydroxyde cuivrique apparaît avant le précipité vert foncé.

(α) Cas de la solution $8,33 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Le volume de CuSeO_4 $8,33 \cdot 10^{-2}$ M mis en expérience était soit de 30, soit de 60 ml.

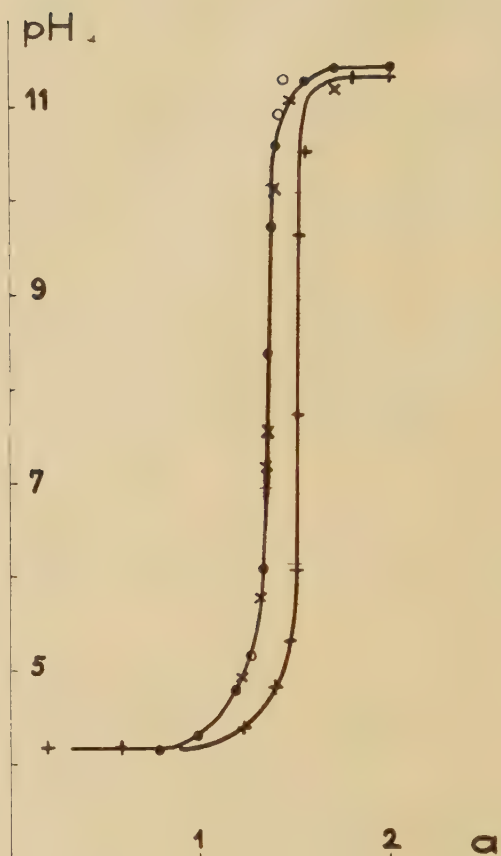
Le tableau XLII et le graphique XXII ci-après rassemblent les pH mesurés en fonction de a.

TABLEAU XLII

Alcalinisation, par la soude, de la solution de CuSeO_4 $8,33 \cdot 10^{-2}$ M.

pH de la solution surnageante en fonction
de a = moles NaOH ajoutée / moles CuSeO_4

a	pH			
	numéro de l'expérience			
	I	II	III	IV
0,20 à 0,80	4,20	4,30	4,30	4,20
1,00	4,30	»	»	4,25
1,20	4,75	4,40	—	4,45
1,24	4,95	4,50	4,40	—
1,28	5,32	4,60	—	—
1,30	5,80	—	—	4,75
1,32	7,15	4,89	4,60	—
1,34	—	—	4,70	—
1,35	—	—	—	5,35
1,36	7,55	5,40	—	—
1,38	9,50	—	4,85	—
1,40	10,10	8,50	—	9,60
1,42	10,50	—	—	—
1,44	10,80	10,00	5,10	—
1,46	11,00	—	5,35	—
1,48	—	10,50	6,05	—
1,50	11,05	—	7,70	—
1,52	11,10	—	9,60	—
1,56	11,15	10,65	10,50	—
1,60	11,15	10,70	—	—
1,68	—	10,70	11,10	—
1,70	—	—	—	—
1,80	11,40	10,85	11,30	—
1,90	—	10,95	»	—
2,00	—	11,00	»	—



GRAPHIQUE XXII

pH instantanés, en fonction de a , des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude à température ambiante.

$m = 1,429 \cdot 10^{-1}$		• à l'air libre
		o sous azote
$m = 8,33 \cdot 10^{-2}$		x à l'air libre
		+ à l'air libre.

L'examen du tableau XI,II et du graphique XXII n'est pas du tout satisfaisant, les valeurs trouvées dans les quatre expériences n'étant pas concordantes. En particulier, les changements brusques de pH correspondent à des abscisses a respectivement égales à :

1,32 1,40 1,50 et 1,40.

Dans des expériences préliminaires, nous avons également trouvé des valeurs de a voisines tantôt de 1,32 tantôt de 1,50.

C'est pourquoi dans les expériences du tableau XLII nous avons opéré dans des conditions opératoires bien déterminées pour tâcher d'expliquer la non reproductibilité de nos résultats.

Ces conditions résumées dans le tableau XLIII ne nous apportent aucun éclaircissement.

TABLEAU XLIII

Conditions expérimentales
des expériences résumées dans le Tableau XLII.

	Volume de CuSeO_4 $8,33 \cdot 10^{-2}$ M	Durée de l'expérience jusqu'au point singulier	Valeur de a au point singulier
Expérience I	60 ml	105 min	1,32
» II	60 ml	20 min	1,50
» III	60 ml	50 min	1,50
» IV	30 ml	15 min	1,40

(β) Cas de la solution $1,429 \cdot 10^{-1}$ M.

Le volume de CuSeO_4 $1,429 \cdot 10^{-1}$ M mis en œuvre était de 35 ml. Le temps nécessaire pour atteindre le point singulier était de 2 h 45 à 2 h 40.

Nous avons réalisé trois expériences. Les résultats expérimentaux figurent dans le tableau XLIV et sur le graphique XXIII ci-après.

L'examen comparatif des tableaux XLII et XLIV et le graphique XXII montre que les pH en début et en fin d'expérience pour ces concentrations élevées sont sensiblement les mêmes tandis que le point singulier correspond à la valeur $a = 1,32$ en solution $1,429 \cdot 10^{-1}$ M et à une valeur variant entre 1,32 et 1,50 en solution $8,33 \cdot 10^{-2}$ M.

En milieu acide, ces pH sont inférieurs à ceux obtenus en solutions plus diluées telles que CuSeO_4 $4,55 \cdot 10^{-2}$ M (tableau XLI et graphique XXI) tandis qu'en milieu alcalin les pH de l'ordre de 11 sont sensiblement les mêmes.

Mais, en solution diluée, le point singulier a une abscisse toujours égale à 1,50.

TABLEAU XLIV

Alcalinisation, par la soude, de la solution de CuSeO_4 $1,429 \cdot 10^{-1}$ M.

pH de la solution surnageante en fonction
de a = moles NaOH ajoutée / moles CuSeO_4 .

a	pH		
	numéro de l'expérience		
	I	II	III
0,40	4,17	—	—
0,60	»	—	—
0,80	4,27	4,12	4,16
1,00	4,40	4,27	4,32
1,20	4,68	4,64	4,80
1,24	—	4,87	4,82
1,32	—	6,05	6,07
1,34	—	8,35	8,38
1,36	—	9,40	9,35
1,38	—	10,20	—
1,40	7,40	10,75	10,57
1,44	10,30	11,13	10,92
1,48	—	11,25	11,15
1,50	—	11,25	—
1,56	11,25	—	11,22
1,60	—	—	11,35
1,64	11,60	—	—
1,70	—	—	11,35
1,74	11,60	—	»
1,80	—	—	11,35
1,94	11,60	—	—
2,00	—	—	11,40

b) Mesures sous atmosphère d'azote.

Afin d'éliminer l'influence de l'anhydride carbonique de l'air, nous avons opéré au cours des expériences ci-après sous atmosphère d'azote.

Le récipient de mesure (FA 615 notice TITRISCOPE 166) se compose de deux pièces en verre rodées. La partie supérieure est munie de cinq orifices à rodages normalisés correspondant respectivement aux électrodes, à la burette, à l'arrivée et au départ de l'azote.

1° Solutions diluées.

Les solutions que nous avons employées étaient respectivement $9,8 \cdot 10^{-3}$ M, $1,22 \cdot 10^{-2}$ M, $1,61 \cdot 10^{-2}$ M, $2,48 \cdot 10^{-2}$ M et $4,55 \cdot 10^{-2}$ M. Le volume utilisé était compris entre 55 et 225 ml. La soude était normale.

(α) Cas des solutions de $9,8 \cdot 10^{-3}$ M à $2,48 \cdot 10^{-2}$ M.

Nous avons fait au cours de ces mesures les mêmes observations qu'à l'air libre à savoir :

— formation d'un précipité pulvérulent bleu pâle dès l'addition des premières gouttes d'alcali ;

— décoloration progressive de la solution surnageante et augmentation simultanée du précipité par alcalinisation croissante ;

— absence de coloration de la solution surnageante à partir de la valeur $a=1,50$ jusqu'à la fin du dosage ;

TABLEAU XLV

Solutions diluées de $\text{CuSeO}_4 + \text{NaOH}$

pH des solutions surnageantes en fonction
de $a = \text{moles NaOH} / \text{moles CuSeO}_4$ pour diverses valeurs de m ,
concentration de CuSeO_4 en moles par litre.

a	pH				
	m=	m=	m=	m=	m=
	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$4,55 \cdot 10^{-2}$
	15 °C	17 °C	18 °C	18 °C	20 °C
0,20	—	—	5,20	5,04	4,75
0,40	—	—	5,15	»	4,67
0,60	—	—	»	»	»
0,80	5,32	5,25	5,18	5,08	4,75
1,00	5,42	5,30	5,25	5,20	4,88
1,10	5,45	5,38	5,33	5,25	4,94
1,20	5,55	5,47	5,42	5,32	5,05
1,24	5,61	—	5,48	5,35	5,07
1,28	5,70	5,60	5,54	5,42	5,18
1,32	5,75	—	5,63	5,48	5,22
1,36	5,82	—	5,68	5,58	5,30
1,36	5,82	—	5,68	5,58	5,30
1,40	5,90	5,82	5,95	5,71	5,42
1,44	6,10	6,05	6,05	5,90	5,70
1,48	6,80	6,55	6,55	7,11	6,80
1,50	7,70	9,00	10,25	9,35	7,30
1,52	9,33	10,05	10,90	10,06	7,50
1,56	10,26	—	11,10	10,76	—
1,60	10,83	11,05	11,25	11,11	10,40
1,80	11,35	11,50	11,63	11,55	11,37
2,00	11,55	11,65	11,77	11,67	11,50*
2,20	11,65	11,75	11,82 *	11,73	»
2,40	11,72	11,78 *	11,84	11,77	»
2,60	11,75	»	»	11,80	—
2,80	»	11,75	11,86	»	—

* pH pour lesquels les précipités commencent à verdier.



GRAPHIQUE XXIII

pH instantané, en fonction de a , des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude sous atmosphère d'azote.

- $m = 4,55 \cdot 10^{-2}$
- + $m = 2,48 \cdot 10^{-2}$
- × $m = 1,61 \cdot 10^{-2}$
- o $m = 9,8 \cdot 10^{-3}$

— modification de l'aspect du précipité dès que a devient supérieur à 2 quant à sa couleur et à sa consistance ; devenu vert foncé, il augmente de volume et l'ensemble (précipité + solution) présente un aspect colloïdal qu'il perd en noircissant.

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau XI,V et le graphique XXIII ci-dessus.

Ici, comme à l'air libre, il est nécessaire d'attendre quelques minutes avant que l'équilibre de pH soit réalisé.

De l'examen du tableau XLV et du graphique XXIII découlent les remarques ci-après :

I. En milieu acide, les courbes de pH se superposent dans l'ordre des concentrations croissantes. Il est à noter que les différences de pH obtenues pour les trois solutions les plus diluées sont de l'ordre de la précision de la mesure.

II. Les variations brusques de pH ont lieu pour $a=1,50$.

III. En milieu alcalin, la précision est moins bonne les pH variant entre 11,4 et 11,8 quelle que soit la concentration.

On notera en outre que les remarques I et III ci-dessus pour une expérimentation sous atmosphère d'azote ont déjà été formulées à propos des expériences faites à l'air libre (page 117).

(β) Cas des solutions $4,55 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Les courbes obtenues à l'air libre ou sous azote se superposent parfaitement en milieu acide, mais en milieu alcalin celle tracée à l'air libre est la plus alcaline des deux.

(γ) Cas des solutions sensiblement $1 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Les résultats ne sont pas aussi satisfaisants. Pour des valeurs de a comprises entre 0,80 et 1,20 les pH mesurés à l'air libre sont légèrement inférieurs (0,1 à 0,2 unité de pH) à ceux obtenus sous atmosphère d'azote.

Nous ne pensons pas que cette différence soit due uniquement à l'action acidifiante de l'anhydride carbonique de l'air, mais aussi au fait que les solutions sont peu tamponnées et que l'équilibre de pH n'est pas parfaitement réalisé, les mesures étant faites extemporanément.

2° Solutions concentrées.

Nous avons fait pour la solution $1,429 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ à 18°C les mêmes observations qu'à l'air libre. Le précipité pulvérulent d'abord, successivement vert pâle et bleu pâle, devient colloïdal en prenant une teinte bleue foncée, puis il présente un aspect granuleux lorsqu'il noircit.

Nos valeurs expérimentales sont consignées dans le tableau XLVI ci-après. Elles se situent sur la courbe de même concentration obtenue à l'air libre (graphique XXII).

TABLEAU XLVI

Alcalinisation par la soude d'une solution de CuSeO_4 $1,429 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.

pH de la solution surnageante en fonction
de $a = \text{moles de NaOH ajoutée} / \text{moles de CuSeO}_4$.

a	pH
0,83	4,25
1,03	4,45
1,24	4,93
1,26	5,08
1,30	5,66
1,32	8,35
1,34	9,42
1,36	10,10
1,38	10,85
1,40	10,95
1,42	11,10
1,44	11,22
1,50	11,30
1,55	11,32
1,61	11,00
1,65	11,00
1,71	11,00
1,75	10,90
1,82	11,15
1,86	11,25
1,92	11,30
1,96	11,25
2,02	11,30
2,06	11,35

Conclusion

Il semble que l'influence de l'anhydride carbonique de l'air soit négligeable dans les conditions où nous opérons. Toutes les courbes présentent la même allure et se superposent dans l'ordre des pH croissants en fonction des concentrations décroissantes en milieu acide.

Pour les pH alcalins, les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes quelles que soient les concentrations. Ceci ne nous étonne pas car, pour les pH supérieurs à 11, la sensibilité de l'électrode de verre diminue. En outre, pour les solutions concentrées, le précipité est important par rapport au volume de la solution puisqu'il passe par une phase colloïdale ; l'équilibre est certainement plus long à se réaliser.

La variation rapide de pH et le changement de pente ont lieu pour deux valeurs de a distinctes suivant que la concentration molaire en CuSeO_4 est inférieure à $4,55 \cdot 10^{-3}$ ou égale à $1,429 \cdot 10^{-1}$. Il semble donc qu'en milieu concentré il y ait formation successive de deux composés distincts, tandis qu'en milieu dilué seul apparaît le composé le plus alcalin.

Les résultats non reproductibles trouvés pour une concentration intermédiaire ($8,33 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4) pourraient s'expliquer de la façon suivante : formation tantôt d'un sel moins basique, tantôt d'un sel plus basique, la formation de l'un plutôt que de l'autre de ces sels étant influencée par des conditions que nous n'avons pas pu déterminer.

Ces précipités sont-ils stables ou évoluent-ils avec le temps ? Pour répondre à cette question, nous les avons laissé vieillir quelques jours. Nous exposons dans le paragraphe ci-après les résultats de nos mesures et de nos observations.

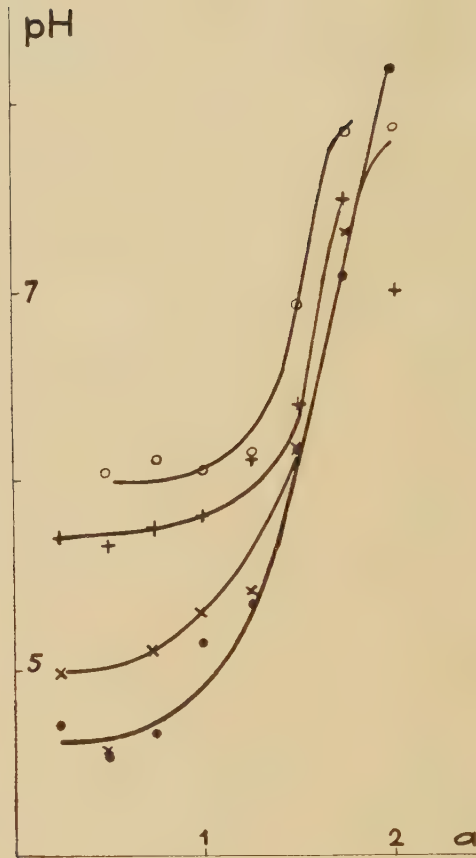
B. — Solutions vieilles.

Une étude semblable à celle que nous venons d'exposer a été effectuée dans le cas de solutions de séléniate de cuivre préalablement vieilles.

I. — Solutions diluées ($1 \cdot 10^{-3}$ M à $1 \cdot 10^{-2}$ M) sous atmosphère d'azote à 25 °C.

MODE OPÉRATOIRE

Nous disposions d'une série de flacons en verre pyrex bouchés à l'émeri d'une capacité de 250 ml. Chaque flacon contenait 200 ml d'une solution de séléniate de cuivre de concentration molaire m et d'une quantité variable d'hydroxyde alcalin telle que le rapport $a = \text{moles d'alcali} / \text{moles de séléniate de cuivre}$ soit compris entre 0 et 2.



GRAPHIQUE XXIV

pH, en fonction de a , des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude sous atmosphère d'azote.

	m	Vieillessement en jours
.	$1 \cdot 10^{-2}$	21
$\times$	$5 \cdot 10^{-3}$	21
+	$2 \cdot 10^{-3}$	9
o	$1 \cdot 10^{-3}$	9

Nous avons toujours opéré sous atmosphère d'azote. La burette de soude utilisée était en outre munie d'un piège à anhydride carbonique.

Immédiatement après leur préparation, les flacons paraffinés étaient plongés un certain temps dans un thermostat réglé à 25 °C, agités fréquemment jusqu'à ce que deux mesures de pH effectuées à un jour d'intervalle soient concordantes. Les solutions surnageantes étaient alors décantées et leur pH mesuré.

Nous avons utilisé des solutions de séléniate de cuivre respectivement $1 \cdot 10^{-2}$ M, $2 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-3}$ M et une solution de soude M. Ainsi les variations de volume entre les différentes étapes d'un même titrage étaient faibles.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1 — Solutions $1 \cdot 10^{-3}$ M et $2 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

Le vieillissement est de huit jours. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux XLVII, XLVIII et sur le graphique XXIV ci-dessus.

L'aspect du précipité formé et de la solution surnageante pendant l'affusion de soude a été déjà décrit en milieu dilué dans le paragraphe A, pages 114, 119 et 121.

Mais, dès le lendemain et pendant les 8 jours de l'expérience, lorsque $a > 1,50$ ($a=1,65$ et $a=2,00$), les précipités sont noirs et les solutions surnageantes incolores. Par contre, les précipités correspondant aux valeurs de $a \leq 1,50$ conservent pendant cette période leur aspect initial bleu pâle et pulvérulent.

TABLEAU XLVII

Alcalinisation, par la soude, d'une solution $1 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

pH, au bout de t jours, de la solution surnageante
en fonction de $a = \text{mole NaOH ajoutée} / \text{mole CuSeO}_4$.

a	pH				
	t=1	t=2	t=3	t=8	t=9 (*)
0,25	6,15	6,10	5,91	—	—
0,50	6,25	6,11	5,91	5,95	6,04
0,75	6,19	6,10	5,95	5,96	6,10
1,00	6,24	6,25	5,99	6,05	6,04
1,25	6,34	6,30	6,15	6,04	6,14
1,50	6,65	6,64	6,50	6,60	6,92
1,75	7,59	7,27	7,20	7,11	7,84
2,00	8,02	7,22	7,15	7,28	7,85

(*) Seuls les pH indiqués dans cette colonne correspondent à des solutions surnageantes préalablement décantées.

TABLEAU XLVIII

Alcalinisation, par la soude, d'une solution $2 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

pH, au bout de t jours, de la solution surnageante
en fonction de a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 .

a	pH				
	t=1	t=2	t=3	t=8	t=9 (*)
0,25	5,91	5,85	5,66	5,64	5,70
0,50	5,90	5,84	5,60	5,69	5,65
0,75	6,00	5,85	5,74	5,65	5,75
1,00	6,05	5,95	5,75	5,79	5,80
1,25	5,26	6,10	5,82	5,91	6,10
1,50	6,46	6,31	6,14	6,20	6,40
1,75	7,56	7,26	6,99	6,89	7,47
2,00	7,61	7,28	6,94	6,85	6,99

(*) La solution surnageante a été décantée avant de prendre le pH figuré dans cette colonne.

L'examen des tableaux XLVII et XLVIII montre que l'équilibre de pH paraît réalisé dès le troisième jour pour $a < 1,50$ mais les résultats ne sont pas constants lorsque a dépasse cette valeur.

Les courbes pH = f (a) (graphique XXIV) ont même allure que celle correspondant aux solutions non vieilles en milieu dilué (graphique XXIII). Le changement de pente et la variation brusque de pH apparaissent toujours pour une valeur de a égale à 1,50.

2 — Solutions $2 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Afin de voir si l'équilibre qui semblait établi ne se modifiait pas avec le temps, le vieillissement a été prolongé pendant une vingtaine de jours, il a même été de 48 jours dans une expérience.

Qualitativement et dès l'affusion de soude, tout se passe comme en solution diluée (page 125).

Nous avons cependant observé quelques différences :

— en solution $1 \cdot 10^{-2}$ M et $5 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 , les précipités correspondant à $a=1,65$ et $a=2,00$ deviennent respectivement gris foncé et noir dès leur formation ;

— en solution $1 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 , les précipités obtenus lorsque $a=1,00$ sont bleu vert. D'ailleurs, la plupart des précipités obtenus lorsque $a < 1,50$ verdissent avec le temps d'autant plus rapidement que la solution est plus concentrée. Nous avons rassemblé nos observations dans le tableau XLIX ci-après.

TABLÉAU XLIX

Evolution de la couleur des précipités avec le temps
en présence des solutions surnageantes, pour diverses valeurs de m ,
concentration en CuSeO_4 en moles par litre.

m	a	$t=0$	$t=6$	$t=20$	$t=48$
$1 \cdot 10^{-2}$	0,25 à 1,00 inclus	bleu vert	vert pâle	vert pâle	
	1,25	bleu pâle	bleu pâle	vert plus foncé	
	1,50	»	»	»	
	1,75	gris	gris	gris	
	2,00	noir	noir	noir	
$5 \cdot 10^{-3}$	0,25 à 1,00 inclus	bleu pâle	bleu pâle	vert pâle	vert pâle
	1,25	»	»	»	»
	1,50	»	»	bleu pâle	»
	1,75	»	gris	gris	noir
	2,00	noir	noir	noir	»
$2 \cdot 10^{-3}$	0,25 à 1,00 inclus	bleu pâle	bleu pâle (*)	bleu pâle	
	1,25	»	»	»	
	1,50	»	»	»	
	1,75	bleu foncé	gris	gris	
	2,00	vert foncé	noir	noir	

(*) Pour $m = 2 \cdot 10^{-3}$, $t = 16$ au lieu de 6.

Nous nous sommes demandée si le changement de teinte du précipité au cours du temps ne s'accompagnait pas d'une variation du pH de la solution surnageante.

Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, nous avons mesuré les pH des solutions surnageantes pendant un certain temps.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I, LI, LII et LIII ci-après.

TABLEAU I.

Alcalinisation, par la soude, d'une solution $2 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

pH, au bout de t jours, de la solution surnageante
en fonction de a=moles NaOH ajoutées / moles CuSeO_4 .

a	pH					
	t=16	t=20	t=23	t=27	t=31	t=32*
0,25	5,60	5,85	5,59	6,00	6,05	6,00
0,50	5,56	5,75	5,54	6,00	5,99	6,03
0,75	5,62	5,82	5,58	6,03	5,90	5,91
1,00	5,80	5,90	5,62	6,10	5,98	6,35
1,25	5,89	6,00	5,75	6,26	6,15	6,40
1,50	6,35	6,50	6,24	6,82	6,30	6,80
1,75	7,06	6,91	6,76	7,19	6,76	7,30
2,00	6,97	6,80	6,59	7,06	7,10	8,12

* pH mesurés sur des solutions préalablement décantées.

TABLEAU LI

Alcalinisation, par la soude, d'une solution $5 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

pH, au bout de t jours, de la solution surnageante
en fonction de a = moles NaOH ajoutées / moles CuSeO_4 .

a	pH			
	t=2	t=6	t=9	t=21 *
0,25	5,37	5,35	5,43	4,95
0,50	5,40	5,35	5,27	4,55
0,75	5,47	5,45	5,51	5,09
1,00	5,58	5,55	5,65	5,30
1,25	5,71	5,70	5,81	5,40
1,50	6,15	6,11	6,35	6,19
1,75	7,45	6,96	7,05	7,30
2,00	7,45	7,05	7,08	7,80

* Les solutions ont été décantées avant de prendre le pH.

TABLEAU LII

Alcalinisation, par la soude, d'une solution $5 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

pH, au bout de t jours, de la solution surnageante
en fonction de a = moles NaOH ajoutées / moles CuSeO_4 .

a	pH						
	t=8	t=9	t=10	t=11	t=41	t=45	t=48 *
0,25	4,82	4,72	4,75	4,73	4,90	5,09	4,99
0,50	5,05	4,95	4,97	4,95	5,05	5,15	4,91
0,75	5,11	4,95	4,97	4,95	5,03	5,12	4,95
1,00	5,15	5,09	5,18	5,15	5,20	5,28	5,05
1,25	5,35	5,37	5,35	5,30	5,35	5,36	5,20
1,50	5,91	5,90	5,90	5,88	5,60	5,60	5,55
1,75	7,16	7,06	7,03	6,95	6,95	6,87	6,61
2,00	7,70	7,43	7,29	7,22	7,13	6,98	6,71

* Les résultats de cette colonne correspondent à des mesures faites sur des solutions préalablement décantées.

TABLEAU LIII

Alcalinisation, par la soude, d'une solution $1 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

pH, au bout de t jours, de la solution surnageante
en fonction de a = moles NaOH ajoutées / moles CuSeO_4 .

a	pH			
	t=0	t=6	t=9	t=20 *
0,25	4,94	4,90	4,87	4,70
0,50	5,06	5,10	5,16	4,54
0,75	5,08	5,02	5,05	4,64
1,00	5,23	5,25	5,30	5,14
1,25	5,60	5,65	5,30	5,34
1,50	6,10	6,16	6,20	6,19
1,75	7,46	7,25	7,12	7,06
2,00	7,72	7,20	7,09	8,15

* pH mesurés après séparation du précipité par décantation.

EXAMEN DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. — Solution $2 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

Le tableau L qui rassemble nos résultats expérimentaux n'est pas très satisfaisant. Certains résultats oscillent entre des valeurs extrêmes de l'ordre de 0,3 à 0,6 unité de pH sans que l'on puisse tirer de conclusions quant à l'influence du facteur vieillissement sur le pH.

Cette solution est, il est vrai, très peu tamponnée, ce qui rend difficile les mesures de pH.

2. — Solutions $5 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Les résultats sont meilleurs qu'en solution diluée. D'après les tableaux LI, LII et LIII, nous voyons que pour $a < 1,50$ le pH est constant dès le premier jour, tandis que pour des valeurs de $a > 1,50$ il tend à baisser légèrement au cours du temps.

L'hypothèse formulée page 127, c'est-à-dire l'éventualité d'existence d'une relation entre la couleur du précipité et le pH de la solution surnageante, ne paraît donc pas devoir être retenue. Une seule remarque peut être déduite du tableau LII :

— si $a \leq 1,50$, les précipités bleus pâle verdissent d'autant plus lentement que a est voisin de 1,50 et que la solution est plus diluée :

— si $a = 1,75$, le passage du bleu au gris, puis au noir, est d'autant moins rapide que la solution est plus diluée.

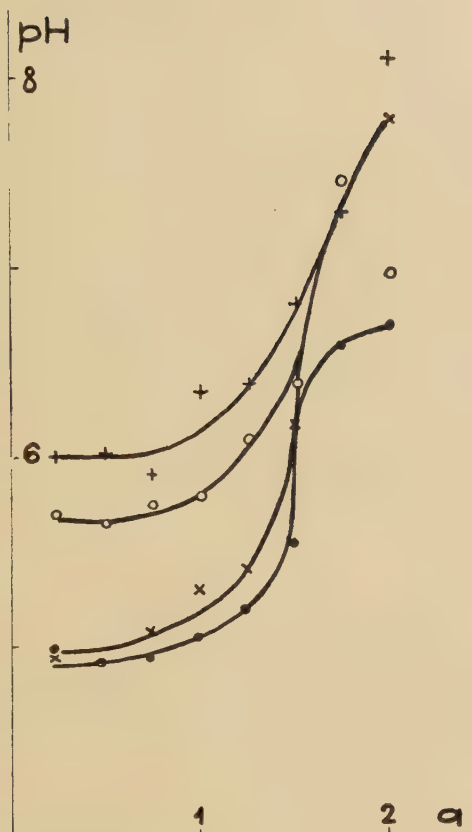
Les graphiques XXIV et XXV établis à partir des résultats expérimentaux (tableaux XI, VII, XLVIII, L, LI, LII et LIII, représentent la variation de pH en fonction de a .

Le graphique XXIV correspond à un vieillissement de 9 jours pour les solutions $1 \cdot 10^{-3}$ M et $2 \cdot 10^{-3}$ M et de 21 jours pour les solutions $5 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-2}$ M.

Les quatre courbes ainsi tracées ont la même allure. Elles présentent une variation brusque de pH correspondant à $a = 1,50$. Pour des valeurs de a inférieures à 1,50, elles se superposent dans l'ordre des pH croissants en sens inverse de la concentration molaire m . Ces quatre courbes sont sensiblement confondues lorsque a devient supérieur à 1,50.

Sur le graphique XXV, nous avons tracé les courbes relatives à un vieillissement plus long, respectivement de 9 à 32 jours, pour la solution $2 \cdot 10^{-3}$ M et de 21 et 48 jours pour la solution $5 \cdot 10^{-3}$ M.

L'examen du graphique XXV relatif à la solution $2 \cdot 10^{-3}$ M, révèle que les deux courbes ont la même allure, celle obtenue après 32 jours de vieillissement étant située au-dessus de celle correspon-



GRAPHIQUE XXV

pH, en fonction de a , des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude.

(Mesures effectuées à 25 °C et sous atmosphère d'azote sur des solutions vieilles).

Molarité	Vieillessement en jours
• $5 \cdot 10^{-3}$	48
× $5 \cdot 10^{-3}$	21
+ $2 \cdot 10^{-3}$	32
o $2 \cdot 10^{-3}$	9

nant à un vieillissement de 9 jours pour les valeurs de a inférieures à 1,50. La différence de pH est alors de 0,4 unité de pH environ. Les solutions étant très peu tamponnées, cette différence de pH ne nous étonne pas et ne nous permet pas de tirer de conclusion.

Les courbes correspondant à la solution $5 \cdot 10^{-3}$ M après un vieillissement de 21 et 48 jours sont tracées sur le graphique XXV. Elles sont presque confondues avant le point singulier mais se distinguent nettement au-delà, la courbe correspondant au vieillissement le plus long étant dans une région moins alcaline.

Il semble donc que l'on soit arrivé à un équilibre au bout de 10 à 20 jours lorsque le nombre de moles d'alcali par mole de séléniate est inférieur à 1,50, à moins qu'une transformation se poursuive avec le temps, transformation dont la vitesse est tellement faible qu'elle n'est pas décelable au bout de 30 à 40 jours avec les moyens d'investigation utilisés.

Les résultats précédents, obtenus en atmosphère d'azote ainsi qu'on l'a vu, vont être complétés, ci-après, par des observations de longue durée (plus d'une année) portant sur des solutions concentrées de $1,25 \cdot 10^{-2}$ à $1,5 \cdot 10^{-1}$ M.

II. Solutions concentrées ($1,25 \cdot 10^{-2}$ M à $1,5 \cdot 10^{-1}$ M) à l'air libre et à température ambiante.

Les solutions dont nous mesurons le pH ont été préparées par addition de quantités croissantes de soude titrée à un même volume de séléniate de cuivre de concentration donnée. Les volumes de solutions dans tous les tubes ont été complétés à 20 ml avec de l'eau distillée pour éviter les erreurs de dilution.

Les tubes ainsi préparés ont été bouchés et conservés à la température du laboratoire pendant une année environ.

Nos résultats expérimentaux figurent sur le tableau LIV et les graphiques XXVI et XXVII.

L'examen du tableau et des graphiques ci-après nous suggère les remarques suivantes :

1^o Solution $1,25 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4

Le changement de pente et la variation brusque de pH (graphique XXVI) apparaissent pour $a = 1,50$. Il se forme donc un sel tribasique.

2^o Solution $2,5 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4

D'après le graphique XXVII, il semble que l'on saisisse la formation successive des deux sels di et tribasique. La courbe pré-

sente en effet une branche oblique et une branche verticale séparée par un palier horizontal pour les valeurs de a comprises entre 1,28 et 1,40.

TABLEAU LIV

Alcalinisation, par la soude, des solutions concentrées de CuSeO_4 .

pH de la solution surnageante en fonction de a à 29°C :
(a = moles NaOH ajoutées / moles CuSeO_4).

a	pH				
	après 416 jours $m=1,25 \cdot 10^{-2}$	après 413 jours $m=2,5 \cdot 10^{-2}$	après 413 jours $m=5 \cdot 10^{-2}$	après 436 jours $m=1 \cdot 10^{-1}$	après 435 jours $m=1,5 \cdot 10^{-1}$
0,20	4,10	4,05	4,00	3,85	—
0,40	4,20	4,05	4,10	3,85	3,75
0,60	4,25	4,15	4,20	3,95	3,85
0,70	4,25	4,35	4,20	3,95	3,95
0,80	—	—	—	—	4,00
0,90	4,40	4,35	4,30	3,95	4,10
1,00	4,55	4,45	4,35	4,10	4,10
1,10	4,65	4,55	4,50	4,15	4,30
1,20	4,75	4,90	4,70	4,35	4,60
1,24	4,80	—	4,80	—	—
1,28	4,80	5,05	5,15	—	—
1,30	—	—	—	4,45	5,65
1,32	5,00	4,90	5,65	—	—
1,36	4,95	5,05	5,45	—	—
1,40	5,05	5,00	5,10	4,75	5,95
1,44	5,15	5,10	5,10	—	—
1,48	5,45	5,60	5,35	—	—
1,49	—	—	—	7,05	—
1,50	—	—	—	—	7,00
1,60	7,00	7,05	7,15	6,85	7,20
1,70	7,20	7,35	7,25	7,25	7,35
1,80	7,30	7,45	7,25	7,15	7,20
1,90	7,25	—	7,15	7,15	7,10
2,00	7,20	7,45	7,15	—	7,30

3° Solution $5 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

La courbe (graphique XXVII) est moins nette que dans les deux cas précédents.

Comme en solution $2,5 \cdot 10^{-2}$ M, la courbe présente deux branches rapidement ascendantes lorsque a varie de 1,20 à 1,33 et de 1,44 à 1,50. Mais ici les pH correspondant aux valeurs de a comprises entre 1,33 et 1,44 sont aberrants.

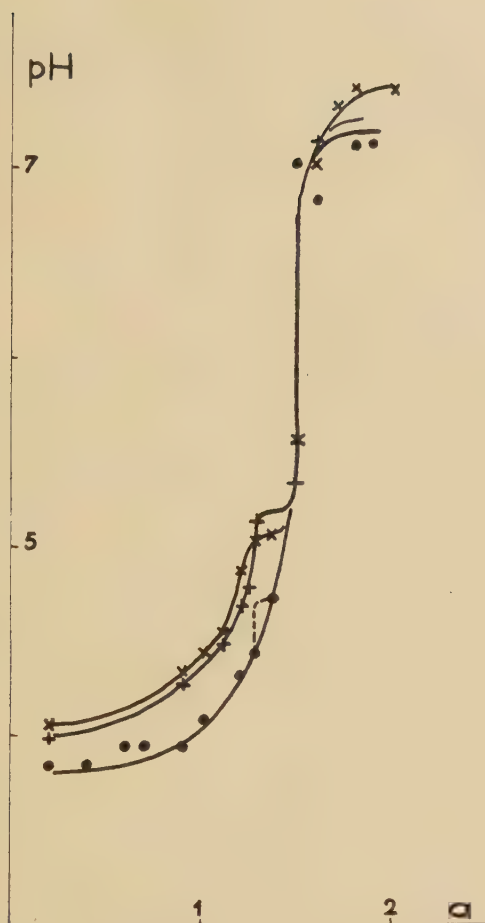


GRAPHIQUE XXVI

pH, en fonction de a , des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude.

(Mesures effectuées sur des solutions vieilles, à température ambiante et à l'air libre).

	Molarité	Vieillessement en jours
•	$1,5 \cdot 10^{-1}$	435
×	$1,25 \cdot 10^{-2}$	416



GRAPHIQUE XXVII

pH, en fonction de a , des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude.

(Mesures effectuées à l'air libre et à température ambiante sur des solutions vieilles).

	Molarité	Vieillessement en jours
.	$1,0 \cdot 10^{-1}$	436
+	$5,0 \cdot 10^{-2}$	413
×	$2,5 \cdot 10^{-2}$	413

4^o Solution $1 \cdot 10^{-1}$ M en CuSeO_4 .

D'après le graphique XXVII, il semble qu'il ne se forme que le sel tribasique. Mais le tracé de la courbe est moins précis que dans les cas précédents, une seule mesure de pH ayant été faite pour les valeurs de a comprises entre 1,30 et 1,50.

Un plus grand nombre de mesures n'aurait-il pas montré l'existence d'un palier entre 1,30 et 1,40 analogue à celui obtenu en solution $2,5 \cdot 10^{-2}$ M ?

La courbe tracée en pointillé correspond à cette hypothèse.

5^o Solution $1,5 \cdot 10^{-1}$ M en CuSeO_4 .

Nous notons deux variations brusques de pH pour des valeurs de a comprises d'une part entre 1,20 et 1,40 et de l'autre entre 1,40 et 1,50.

Il est probable que nous saisissons (graphique XXVI) les deux sels di et tribasiques qui se forment successivement.

La couleur des précipités, pour une valeur de a donnée, est la même quelle que soit la concentration initiale en CuSeO_4 : verte lorsque a est plus petit que 1,50 et noire quand a dépasse cette valeur. Cette observation est en accord avec la remarque faite pour les solutions diluées (page 126), à savoir la modification de la couleur des précipités, initialement bleu pâle, qui avec le temps deviennent verts.

L'examen du pH des solutions surnageantes au cours du vieillissement, conduit, d'autre part, aux observations suivantes :

1^o Solution $1,5 \cdot 10^{-1}$ M vieillie et solution $1,429 \cdot 10^{-1}$ M non vieillie.

Les deux courbes (graphiques XXVI et XXII) ont même allure générale avec variation brusque de pH pour des valeurs de a comprises entre 1,30 et 1,40.

Si les pH mesurés sont très voisins quand a est inférieur à 1,30, il en va différemment lorsque a devient supérieur à cette valeur (tableau XLIV et LIV). Les pH sont en effet voisins de 11 en solutions non vieillies, tandis qu'ils se situent autour de 7,2 en solutions vieillies.

2^o Solution $5 \cdot 10^{-2}$ M vieillie et $4,55 \cdot 10^{-2}$ M en solution non vieillie.

Nous notons (graphiques XXI et XXVII) pour a inférieur à 1,20, que les pH des solutions non vieillies sont plus élevés que ceux

des solutions vieilles. Les températures de mesures respectivement 21 °C et 29 °C sont, il est vrai, assez différentes.

Pour les valeurs de a supérieures à 1,50, nous faisons la même remarque qu'en solution $1,5 \cdot 10^{-1}$ M, à savoir diminution très importante du pH avec le vieillissement, cette valeur passant de 11 à 7.

C. — Interprétation des résultats.

GELOSO et DESCHAMPS [82] ont montré que la connaissance du pH de deux solutions de concentrations molaires initiales m et nm au même stade de précipitation permet théoriquement le calcul de l'indice x du sel basique formé, selon la relation :

$$(x+2)/2x = \Delta \text{pH} / [\log n + (n^{1/2} - 1) \log f]$$

f étant le coefficient d'activité.

L'application de cette formule suppose qu'un certain nombre de conditions sont remplies, à savoir :

- précipité en équilibre avec la solution,
- sels en solution en majeure partie à l'état d'ions simples,
- phénomènes de surface tels que l'absorption peut être négligée.

En appliquant cette relation à quelques sels basiques de cuivre, notamment au sulfate, à 32 et 100 °C, GELOSO et DESCHAMPS ont trouvé par exemple, pour l'indice x , des valeurs respectivement égales à 3 et 2.

Mais pour obtenir des résultats précis, il est nécessaire que les concentrations soient dans des rapports compris entre 1/2 et 1/10 et que les pH soient déterminés avec une précision de 0,01 unité de pH.

Nous nous sommes efforcée de réaliser cette seconde condition tout au long de nos expériences avec le plus de soin possible, mais nous ne saurions affirmer que les phénomènes de surface ne sont jamais intervenus ; leurs effets perturbateurs seraient dès lors l'explication principale des écarts éventuellement observables entre les conclusions pratiques et les calculs théoriques ci-après (sous (a), (b), (c)) à propos des produits de solubilité des entités chimiques présumées.

(a) *Calcul théorique du produit de solubilité d'un sel basique.*

Le produit de solubilité S_x du séléniate basique de cuivre d'indice x , $\text{CuSeO}_4 \cdot x \text{ Cu(OH)}_2$ s'écrit (*) :

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{SeO}_4^{2-}]^{\frac{1}{x+1}} [\text{OH}^-]^{\frac{2x}{x+1}} = S_x \quad (3)$$

Lorsque a est inférieur à $2x/(x+1)$ cette relation doit être vérifiée. En remplaçant dans l'équation (3) les concentrations par les activités, il vient, d'après l'équation (1), page 110 :

$$[\text{Cu}^{2+}] = f_{\text{Cu}^{2+}} \left[m \left(1 - a \frac{x+1}{2x} \right) \right]$$

$$[\text{SeO}_4^{2-}] = f_{\text{SeO}_4^{2-}} \left[m \left(1 - \frac{a}{2x} \right) \right]$$

Le coefficient d'activité d'un ion en solution diluée étant indépendant de son rayon, nous pouvons poser $f_{\text{Cu}^{2+}} = f_{\text{SeO}_4^{2-}} = f$.

En exprimant la relation (3) sous forme logarithmique et en remplaçant les concentrations par les activités en fonction de m , a et x , il vient :

$$\begin{aligned} & \log f + \log m + \log [1 - a(x+1)/2x] \\ & + 1/(x+1) [\log f + \log m + \log (1 - a/2x)] \\ & + 2x/(x+1) \log [\text{OH}^-] = \log S_x \end{aligned} \quad (3')$$

Lorsque deux sels basiques apparaissent successivement, la connaissance du produit de solubilité de celui qui se forme le premier permet le calcul du produit de solubilité du deuxième. En effet, au

* Il pourrait également se mettre sous la forme :

$$[\text{Cu}^{2+}]^{x+1} [\text{SeO}_4^{2-}] [\text{OH}^-]^{2x} = S'_x$$

S_x et S'_x étant tels que :

$$S_x = S'_x \frac{1}{x+1}$$

point de transition, les relations donnant les deux produits de solubilité doivent être satisfaites :

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{SeO}_4^{2-}]^{\frac{1}{x+1}} [\text{OH}^-]^{\frac{2x}{x+1}} = S_x$$

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{SeO}_4^{2-}]^{\frac{1}{x'+1}} [\text{OH}^-]^{\frac{2x'}{x'+1}} = S_{x'}$$

d'où :

$$[\text{SeO}_4^{2-}]^{\frac{x'-x}{(x+1)(x'+1)}} [\text{OH}^-]^{2 \frac{x-x'}{(x+1)(x'+1)}} = \frac{S_x}{S_{x'}} \quad (4)$$

(b) *Application au séléniate tribasique de cuivre.*

Les courbes expérimentales de pH relatives aux solutions vieillies ont montré que, pour les molarités m inférieures ou égales à $1,25 \cdot 10^{-2}$, le premier sel basique formé était le sel tribasique. La relation [3'] devient alors, en posant $x=3$:

$$\frac{5}{4} (\log f + \log m) + \log \left(1 - \frac{2}{3}a\right) + \frac{1}{4} \log \left(1 - \frac{a}{6}\right) + \frac{3}{2} \log \text{OH}^- = \log S_3$$

Dans les tableaux ci-après, nous avons rassemblé les produits de solubilité calculés à partir de nos mesures de pH pour diverses concentrations.

Pour les solutions de force ionique I inférieure à $2 \cdot 10^{-2}$, c'est-à-dire pour les valeurs de m inférieures ou égales à $5 \cdot 10^{-3}$, nous avons calculé le coefficient d'activité f selon la relation :

$$-\log f = 0,5 z^2 I^{1/2}, \text{ la charge } z \text{ de l'ion est ici égale à } 2 \text{ et nous avons } \log f = -2 I^{1/2}.$$

Pour les valeurs de m allant de $5 \cdot 10^{-3}$ à $1,25 \cdot 10^{-2}$ où la force ionique est comprise, entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-1}$, f se calcule par la relation $\log f = 0,5 z^2 I^{1/2} / (1 + a \cdot 0,33 \cdot 10^8 I^{1/2})$, a étant ici le rayon de l'ion considéré exprimé en cm. Les rayons de STOKES des ions SeO_4^{2-} et Cu^{2+} sont respectivement égaux à 3,27 Å et 2,43 Å, mais pour simplifier les calculs nous avons adopté comme rayon moyen la valeur moyenne $a = (3,27 + 2,43)/2$ Å, soit $a = 2,85$ Å. L'erreur relative qui en résulte sur $\log f$ est inférieure à 2 % ; elle peut être négligée. Comme d'autre part la force ionique I est égale à $1/2 \sum m_i z_i$, m_i désignant la concentration de l'ion i , on trouve finalement d'après l'équation (1) :

$$I = m/2 [8 - (4 + x)/x]$$

TABLEAU LV

Produit de solubilité du séléniate de cuivre tribasique

m	Vieillessement en jours	a	pH expéri- mental	Force ionique	$-\log S_3$	$-\log S_3$ (valeur moyenne)	S_3 (valeur moyenne)
$1 \cdot 10^{-3}$	9	0,50	6,04	$3,75 \cdot 10^{-3}$	16,03		
		0,75	6,10	3,63	16,07	16,15	$7,1 \cdot 10^{-17}$
		1,00	6,04	3,50	16,35		
$2 \cdot 10^{-3}$	9	0,25	5,70	7,75	16,13		
		0,50	5,65	7,50	16,27	16,21	6,2
		0,75	5,75	7,25	16,27		
		1,00	5,80	7,00	16,36		
$2 \cdot 10^{-3}$	32	0,25	6,00	7,75	15,68		
		0,50	6,03	7,50	15,69	15,73	19
		0,75	5,31	7,25	16,02		
		1,00	6,35	7,00	15,52		
$5 \cdot 10^{-3}$	21	0,25	4,95	19,40	16,83		
		0,50	4,55	18,75	17,55	16,40	4,0
		0,75	5,09	18,15	16,88		
		1,00	5,30	17,50	16,74		
$5 \cdot 10^{-3}$	48	0,25	4,99	19,40	16,78		
		0,50	4,91	18,75	17,01	17,12	0,6
		0,75	4,95	18,15	17,08		
		1,00	5,05	17,50	17,60		
$1 \cdot 10^{-1}$	20	0,25	4,70	38,8	16,94		
		0,50	4,54	37,5	17,29	17,04	0,9
		0,75	4,64	36,3	17,26		
		1,00	5,14	35,0	16,67		
$1,25 \cdot 10^{-2}$	416	0,20	4,10	48,8	17,73		
		0,40	4,20	47,6	17,68		
		0,60	4,25	46,3	17,68	17,67	0,2
		0,70	4,25	45,7	17,73		
		0,90	4,40	44,4	17,63		
		1,00	4,55	43,8	17,49		

Comme l'indiquent GELOSO et DESCHAMPS [82] nous remarquons que I serait représenté graphiquement en fonction de x, par une branche d'hyperbole tendant rapidement vers sa valeur asymptotique $I_{x \rightarrow \infty} = m/2 (8 - a)$ et, pourvu que x soit au moins égal à 2, nous pourrions remplacer I par cette dernière expression sans commettre d'erreur appréciable.

L'examen du tableau LV précédent montre que les valeurs de S_3 se rapportant à une même courbe pour diverses valeurs de a sont en bon accord. Mais les valeurs de S_3 concernant différentes courbes sont assez éloignées les unes des autres, ces valeurs ayant tendance à augmenter avec la concentration m. Le produit de solu-

bilité moyen calculé à partir des sept expériences précédentes est égal à $5,4 \cdot 10^{-17}$.

Les courbes expérimentales de pH ayant montré la transformation du sel tribasique en hydroxyde dès que la valeur a a dépassé 1,50, il est possible de calculer le produit de solubilité S_h de l'hydroxyde à partir de celui du sel tribasique. La relation (4) mentionnée page 130 devient, lorsque $x' = \infty$ et $x = 3$:

$$[\text{SeO}_4^{2-}]^{1/4} [\text{OH}^-]^{-1/2} = S_3/S_h$$

$[\text{SeO}_4^{2-}]$ et $[\text{OH}^-]$ désignant les activités au point de transition, $[\text{OH}^-]$ étant donné par la mesure de pH et SeO_4^{2-} égalant en ce point $3/4$ m.

Dans le tableau ci-après, nous avons calculé les rapports S_3/S_h à l'aide des pH mesurés.

TABLEAU LVI

Rapport des produits de solubilité
du séléniate tribasique $\text{CuSeO}_4, 3 \text{ Cu} (\text{OH})_2$ et de l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

m	Vieillessement en jours	pH pour a=1,50	log(S_3/S_h)	S_3/S_h	S_3/S_h moyen
$1 \cdot 10^{-3}$	9	6,92	2,81	$0,7 \cdot 10^3$	
$2 \cdot 10^{-3}$	9	6,40	3,05	1,3	
$2 \cdot 10^{-3}$	32	6,80	2,85	0,7	
$5 \cdot 10^{-3}$	21	6,20	3,24	1,8	$1,9 \cdot 10^3$
$5 \cdot 10^{-3}$	48	5,55	3,56	3,6	# $2 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-2}$	20	6,20	3,29	2,0	
$1,25 \cdot 10^{-2}$	416	6,05*	3,39	2,5	

* Moyenne des valeurs obtenues pour $a=1,40$ et $a=1,60$,

GELOSO et DESCHAMPS [82] ont calculé par cette méthode les produits de solubilité du sulfate tribasique et de l'hydroxyde de cuivre. Les valeurs obtenues sont respectivement égales à $0,5 \cdot 10^{-16}$ pour le sulfate et $5 \cdot 10^{-19}$ pour l'hydroxyde. Cette dernière valeur est la moyenne des résultats obtenus dans diverses expériences concernant la précipitation de l'hydroxyde par un alcali à partir de chlorure, nitrate et sulfate. Pour l'hydroxyde obtenu à partir du sulfate, le produit de solubilité indiqué est de $3,2 \cdot 10^{-19}$ les concentrations molaires initiales en sulfate de cuivre étant égales à $6,4 \cdot 10^{-3}$ et $3,18 \cdot 10^{-2}$.

Nous remarquons que le produit de solubilité du sulfate tribasique est égal à celui que nous avons trouvé pour le séléniate. Les solubilités de ces deux sels seraient donc du même ordre malgré le peu de précision de nos mesures.

Si nous adoptons pour produit de solubilité du séléniate tribasique la valeur $5,4 \cdot 10^{-17}$, celui de l'hydroxyde serait de $0,27 \cdot 10^{-19}$, valeur un peu plus faible que celle obtenue par les auteurs précités à partir du sulfate de cuivre.

(c) *Application au séléniate dibasique de cuivre.*

Dans le cas des solutions concentrées de séléniate basique de cuivre, les courbes de pH laissent supposer qu'il y a d'abord formation de sel dibasique. La relation (3') devient, en posant $x = 2$;

$$4/3 (\log m + \log f) + \log [(4-3a)/4] + 4/3 \log OH = \log S_2.$$

Les résultats obtenus figurent dans le tableau XVII ci-après.

TABLEAU LVII

Produit de solubilité du séléniate de cuivre dibasique.

m	Vieillessement en jours	a	pH expéri- mental	Force ionique	$-\log S_2$	$-\log S_2$ (valeur moyenne)	S_2 (valeur moyenne)
$2,5 \cdot 10^{-2}$	416	0,20	4,10	$9,75 \cdot 10^{-2}$	16,05		
		0,40	4,20	9,50	16,04		
		0,60	4,25	9,25	16,04	16,06	$1,2 \cdot 10^{-16}$
		0,70	4,25	9,11	16,11		
		0,90	4,40	8,87	15,99		
$5,0 \cdot 10^{-2}$	413	0,20	4,00	$1,95 \cdot 10^{-1}$	15,98		
		0,40	4,10	1,90	15,93		
		0,60	4,20	1,85	15,92	15,94	$8,7 \cdot 10^{-15}$
		0,70	4,20	1,83	15,99		
		0,90	4,30	1,77	15,88		
$1,0 \cdot 10^{-1*}$	436	0,20	3,85	3,9	15,99		
		0,40	3,85	3,8	16,07		
		0,60	3,95	3,7	16,04	16,08	$1,2 \cdot 10^{-16}$
		0,70	3,95	3,7	16,11		
		0,90	3,95	3,6	16,20		
$1,5 \cdot 10^{-1*}$	435	0,40	3,75	5,7	16,10		
		0,60	3,85	5,6	16,07	16,01	$1,01 \cdot 10^{-16}$
		0,70	3,95	5,5	16,00		
		0,90	4,10	5,3	15,88		

* Nous avons calculé les coefficients d'activités f_i en utilisant la relation $-\log f_i = 0,5z_i^2 I^{1/2} / (1 + a \cdot 0,33 \cdot 10^8 I^{1/2})$ bien que cette relation ne soit plus valable lorsque la force ionique I est supérieure à 0,2.

La relation (4) page 130 nous permet de calculer le produit de solubilité du sel tribasique à partir de celui du sel dibasique. En posant $x' = 3$ et $x = 2$, elle devient :

$$[\text{SeO}_4^{2-}]^{-\frac{1}{12}} [\text{OH}^-]^{-\frac{1}{6}} = \frac{S_2}{S_3}$$

$[\text{SeO}_4^{2-}]$ et $[\text{OH}^-]$ étant les activités au point de transition.

En ce point, la relation (1) donne $[\text{SeO}_4^{2-}] = 2 \text{ mf}/3$ et $[\text{OH}^-]$ est déterminé par la mesure de pH.

Dans le tableau LVIII ci-après, nous donnons les valeurs des rapports S_2/S_3 calculés à partir de nos mesures de pH pour deux concentrations seulement ($m = 2,5 \cdot 10^{-2}$ et $1,5 \cdot 10^{-1}$).

Pour les valeurs intermédiaires de m ($5 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-1}$), nos courbes expérimentales ne sont pas assez nettes.

TABLEAU LVIII

Rapport des produits de solubilité du séléniate dibasique $\text{CuSeO}_4, 2 \text{ Cu}(\text{OH})_2$, et du séléniate tribasique $\text{CuSeO}_4, 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$.

m	Vieillessement en jours	pH pour a=1,50	log (S_2/S_3)	S_2/S_3	S_2/S_3 moyen
$2,5 \cdot 10^{-2}$	416	5,05	1,31	20,5	18,5
$1,5 \cdot 10^{-1}$	435	5,74*	1,22	16,6	

* Valeur interpolée entre a=1,30 et a=1,40.

Si nous adoptons comme produit de solubilité du sel dibasique la valeur $1 \cdot 10^{-16}$, valeur que nous avons trouvée par le calcul, le produit de solubilité du sel tribasique devient $S_3 = 0,6 \cdot 10^{-17}$, valeur environ dix fois plus grande que celle obtenue directement en solution diluée.

CHAPITRE IV

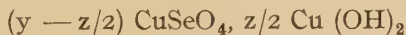
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE PERSONNELLE DES SOLUTIONS DE SÉLÉNIATE DE CUIVRE PAR PRÉCIPITATION DE SELS BASIQUES A pH CONSTANT

Introduction

Une étude de la précipitation des sels basiques à pH constant fut poursuivie, voilà quelques années, par SINGLEY et CARRIEL [110].

Le principe de cette méthode est le suivant : l'addition d'une solution d'un sel neutre à une solution alcaline provoque la précipitation d'un sel basique et l'acidification simultanée de la solution surnageante ; si par affusion d'une base forte, on ramène le pH à sa valeur initiale, on peut déduire, des quantités d'alcali et de sel ajoutées, la composition du sel basique précipité.

Si, par exemple, y moles d'une solution de CuSeO_4 sont ajoutées à un milieu alcalin, le rétablissement du pH initial nécessite l'addition de z moles de NaOH et la composition du précipité peut s'écrire :



ou encore : $(2 - z/y) \text{ CuSeO}_4, z/y \text{ Cu (OH)}_2$.

Le rapport z/y est, d'après la notation employée précédemment (chapitre III), égal à a .

L'indice de basicité de ce sel sera :

$$x = \frac{z/y}{2 - z/y}$$

Pour que cette formule soit valable, il est nécessaire que tous les ions Cu^{++} soient précipités et que la quantité initiale des ions OH^- reste constante pendant tout le titrage.

Il faut donc que le sel formé soit très peu soluble et que l'augmentation du volume de la solution soit faible puisque la quantité totale des ions OH^- doit varier le moins possible. On a donc intérêt à utiliser un grand volume de solution alcaline et des solutions concentrées en CuSeO_4 et NaOH .

Mode opératoire

Nous avons réalisé ces expériences dans des conditions opératoires analogues à celles décrites par SINGLEY et CARRIEL [110].

Un cristalliseur de deux litres était muni d'un couvercle percé d'un orifice central laissant passer un agitateur de verre et de six autres orifices par lesquels étaient introduits les électrodes du pH mètre [62], les tubes d'admission et de départ d'azote, le thermomètre et deux burettes contenant les solutions titrées de CuSeO_4 et de NaOH .

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante et sous barbotage d'azote.

Aux 1500 ml d'eau distillée bouillie du cristalliseur, nous ajoutons les quelques ml de NaOH titrée nécessaires à l'obtention du pH souhaité. Puis, tout en agitant, nous versions goutte à goutte la solution de CuSeO_4 . Simultanément, nous ajoutons la soude titrée de telle manière que le pH demeure aussi constant que possible. Ainsi le précipité se forme toujours dans les mêmes conditions et l'équilibre est rapidement atteint. De temps en temps (en général 5 fois pour un volume de CuSeO_4 de 50 ml), nous arrêtons l'affusion de CuSeO_4 et de NaOH pour ajuster exactement le pH par quelques gouttes soit de CuSeO_4 , soit de NaOH . Nous notons alors les volumes versés. La durée des expériences a varié de 45 à 90 minutes.

Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé trois séries de mesures à des concentrations de CuSeO_4 et NaOH différentes pour des pH compris entre 7 et 11 :

CuSeO_4	0,25 M
NaOH	4,00 M
CuSeO_4	0,25 M
NaOH	0,50 M
CuSeO_4	0,50 M
NaOH	1,00 M

Les valeurs obtenues sont consignées dans les tableaux suivants.

TABLEAU LIX

Alcalinisation, par la soude 4,00 M, d'une solution de CuSeO_4 0,25 M.

pH de la solution surnageante en fonction de
a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 .

pH	CuSeO_4 y	NaOH z	a = z/y	a moyen	x	Durée de l'expérience
7,0	4,58 . 10 ⁻³	6,99 . 10 ⁻³	1,52			1 h 15
	8,57	12,72	1,49			
	11,03	16,18	1,46	1,48	2,8	
	12,60	18,45	1,46			
7,5	2,29	3,94	1,72			1 h
	4,65	7,44	1,60			
	6,95	10,73	1,55	1,58	3,8	
	8,57	13,17	1,54			
	12,42	18,62	1,50			
8,0	4,20	6,43	1,53			1 h
	5,08	7,69	1,51	1,50	3,0	
	6,41	9,45	1,47			
	10,13	14,88	1,47			
8,0	2,38	4,03	1,70			1 h
	4,40	7,10	1,61			
	5,83	8,74	1,50	1,53	3,3	
	8,64	12,78	1,48			
	12,18	17,46	1,44			
	12,52	17,97	1,44			
8,5	2,91	5,04	1,73			0 h 45
	4,16	6,85	1,64			
	6,30	10,49	1,66	1,64	4,5	
	8,58	13,80	1,61			
	12,24	19,09	1,56			

TABLEAU LIX (suite)

Alcalinisation, par la soude 4,00 M, d'une solution de CuSeO_4 , 0,25 M

pH de la solution surnageante en fonction de
a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 .

pH	CuSeO_4 y	NaOH z	a = z/y	a moyen	x	Durée de l'expérience
9,0	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	1,78			1 h 30
	4,08	7,10	1,74			
	8,34	14,68	1,76	1,76	7,4	
	8,39	14,77	1,76			
	11,78	20,69	1,76			
9,5	2,11	3,86	1,83			0 h 40
	4,90	8,57	1,75			
	6,47	11,62	1,80	1,78	8,1	
	8,43	15,00	1,78			
	12,52	21,80	1,74			
10	2,56	5,00	1,95			0 h 40
	4,00	7,52	1,88			
	4,00	7,58	1,89	1,88	15,6	
	6,25	11,67	1,87			
	7,10	13,25	1,87			
	11,69	21,75	1,86			
	12,46	23,17	1,86			
	12,50	23,27	1,87			
11	3,18	6,71	2,11			
	3,98	8,13	2,04			
	6,14	12,81	2,08	2,06	—	
	12,50	24,86	1,99			

TABLEAU LX

Alcalinisation, par la soude 0,50 M, d'une solution de CuSeO_4 , 0,25 M.

pH de la solution surnageante en fonction de
a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 .

pH	CuSeO_4 y	NaOH z	a = z/y	a moyen	x	Durée de l'expérience
7	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$	1,56			—
	4,45	6,60	1,48			
	6,38	9,40	1,36	1,48	2,8	
	8,92	12,80	1,44			
	12,50	17,95	1,44			
7,5	2,28	3,65	1,60			0 h 50
	6,36	9,50	1,49			
	8,97	13,10	1,46	1,50	3,0	
	10,40	15,25	1,47			
	12,50	18,30	1,47			

TABLEAU LX. (suite)

Alcalinisation, par la soude 0,50 M, d'une solution de CuSeO_4 0,25 M.

pH de la solution surnageante en fonction de
a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 .

pH	CuSeO_4 y	NaOH z	a = z/y	a moyen	x	Durée de l'expérience
8,0	1,90 · 10 ⁻³	3,20 · 10 ⁻³	1,68			0 h 45
	4,30	7,10	1,65			
	6,95	10,85	1,56	1,56	3,6	
	8,55	12,85	1,50			
	12,25	18,25	1,49			
	12,55	18,60	1,48			
8,5	2,06	3,45	1,67			0 h 45
	4,03	6,70	1,66			
	6,25	10,35	1,66			
	7,73	12,65	1,64	1,64	4,5	
	10,28	16,55	1,61			
	12,53	19,68	1,57			
9,0	2,14	3,60	1,68			0 h 35
	4,90	8,35	1,70	1,70	5,7	
	6,32	10,85	1,72			
	8,46	14,40	1,70			
	11,10	18,85	1,70			
	12,50	21,20	1,70			
9,5	3,18	5,60	1,76			0 h 25
	5,41	9,55	1,76			
	6,25	11,05	1,77	1,76	7,4	
	9,05	16,15	1,79			
	12,50	21,60	1,73			
10,0	2,01	3,60	1,79			0 h 40
	4,58	8,40	1,84			
	6,28	11,60	1,85	1,85	7,9	
	7,71	14,40	1,87			
	10,35	19,30	1,87			
	12,50	23,40	1,88			
10,5	2,49	4,75	1,90			0 h 30
	4,45	8,40	1,89			
	6,25	11,95	1,91	1,90	19	
	7,75	14,80	1,91			
	10,25	19,40	1,90			
	12,50	23,65	1,90			
11,0	2,08	4,00	1,93			0 h 30
	4,21	8,05	1,91			
	6,25	12,25	1,96			
	7,85	15,55	1,98	1,96	49	
	10,54	20,90	1,98			
	12,50	24,90	1,99			

TABLÉAU LXI

Alcalinisation, par la soude 1,00 M, d'une solution de CuSeO_4 0,50 M.

pH de la solution surnageante en fonction de
a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 .

pH	CuSeO_4 y	NaOH z	a = z/y	a moyen	x	Durée de l'expérience
7,0	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$4,30 \cdot 10^{-3}$	1,52			1 h 30
	6,28	9,30	1,48			
	8,09	12,15	1,51			
	9,06	13,63	1,51	1,51	3,1	
	10,05	15,70	1,50			
	12,46	18,80	1,51			
	12,50	18,83	1,51			
8,0	3,23	4,90	1,52			1 h 45
	5,78	8,83	1,53			
	6,25	9,50	1,52			
	7,73	11,75	1,52	1,52	3,2	
	8,48	12,85	1,52			
	10,30	15,48	1,50			
	12,50	18,83	1,50			
8,5	1,50	2,55	1,70			—
	4,94	7,83	1,59			
	6,25	9,93	1,59			
	6,26	10,00	1,60	1,62	4,3	
	7,81	12,50	1,60			
	11,63	18,95	1,63			
	12,50	20,30	1,63			
9,0	2,21	3,78	1,71			1 heure
	5,49	9,85	1,79			
	6,25	11,33	1,82			
	6,93	12,50	1,81	1,78	8,1	
	10,00	17,65	1,77			
	11,74	20,90	1,78			
9,5	1,01	1,83	1,81			1 h 05
	2,63	4,60	1,75			
	5,16	9,05	1,75			
	6,25	10,95	1,75	1,77	7,7	
	9,39	16,60	1,77			
	10,68	19,03	1,79			
	12,50	22,30	1,79			
10,0	2,48	4,30	1,73			0 h 45
	4,56	8,10	1,78			
	6,25	11,15	1,79	1,79	8,5	
	9,80	17,75	1,81			
	10,59	19,25	1,82			
	12,50	22,68	1,82			

TABLÉAU LXI (suite)

Alcalinisation, par la soude 1,00 M, d'une solution de CuSeO_4 0,50 M.

pH de la solution surnageante en fonction de
a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 .

pH	CuSeO_4 y	NaOH z	a = z/y	a moyen	x	Durée de l'expérience
10,5	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	1,88			0 h 35
	4,21	8,08	1,93			
	6,20	11,93	1,92	1,91	21,0	
	8,73	16,75	1,92			
	10,05	19,10	1,90			
	12,52	25,00	1,92			
11	2,10	4,15	1,98			0 h 35
	4,28	8,55	2,00			
	6,25	12,50	2,00	2,00	—	
	8,75	17,50	2,00			
	11,25	22,50	2,00			
	12,50	25,00	2,00			

Quoique la méthode de SINGLEY et CARRIEL ne soit applicable qu'en milieu alcalin, nous avons réalisé une expérience à pH 6 en partant d'une eau distillée bouillie. Les conditions expérimentales étaient les mêmes que précédemment.

Les résultats obtenus pour CuSeO_4 et NaOH sont rassemblés dans le tableau LXII ci-après.

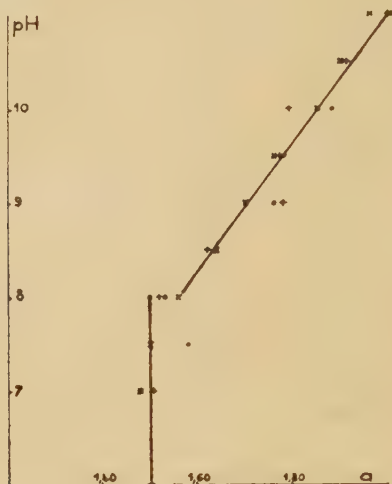
TABLÉAU LXII

Alcalinisation, par la soude M, d'une solution de CuSeO_4 0,5 M

pH de la solution surnageante en fonction de
a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 .

pH	CuSeO_4 y	NaOH z	a = z/y	a moyen	Durée de l'expérience
6	3,90	5,85	1,48		1 heure
	4,50	6,80	1,51		
	5,73	8,60	1,50	1,50	
	8,19	12,35	1,51		
	11,65	17,40	1,49		
	12,61	18,83	1,50		

Sur le graphique XXVIII, nous avons inscrit les valeurs des tableaux précédents. En abscisse figure le nombre de moles d'alcali versées par mole de CuSeO_4 , soit a , et en ordonnée le pH de précipitation correspondant.



GRAPHIQUE XXVIII

Corrélation entre a (= mole NaOH / mole CuSeO_4) et pH au cours d'essais de précipitation de séléniate de cuivre, par la soude, à pH constant.

L'examen des tableaux et du graphique ci-dessus montre que pour les pH 6, 7, 7,5 et 8 les points obtenus se placent sur une droite verticale d'abscisse 1,5 correspondant à la formation du sel tribasique $\text{CuSeO}_4, 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$, bleu clair, pulvérulent. Ce précipité, en contact avec la solution surnageante, conserve d'ailleurs ce même aspect pendant des années (nos observations se sont étendues de décembre 1954 à juillet 1964).

Dès que le pH devient supérieur à 8, les points obtenus se situent en majorité sur une oblique dénotant ainsi la transformation progressive du sel tribasique en oxyde de cuivre obtenu pour un pH de 11.

Cette transformation s'accompagne d'un changement dans l'aspect du précipité d'autant plus rapide que le pH est plus élevé. Le précipité obtenu aux pH 8,5 et 9 est en effet bleu pâle au moment de la réaction comme ceux préparés à pH 6, 7 et 8. Mais, peu à peu, il change de teinte et devient grisâtre, puis noir.

Ainsi, le précipité formé à pH 9 pour $a = 1,78$ à partir de CuSeO_4 0,25 M et NaOH M est complètement noir au bout de 10 jours.

De pH 9,5 à 11, nous observons que le contenu entier du cristalliseur est bleu intense pendant toute la durée de l'expérience ; mais cette coloration ne persiste pas et il apparaît, deux heures environ après la fin de la réaction, un précipité noir d'oxyde de cuivre ; la solution surnageante est alors incolore.

Un examen plus attentif du graphique précédent montre que quatre points sont aberrants.

À pH 7,5 nous obtenons un point d'abscisse 1,58 au lieu de 1,50. Mais, en nous reportant au tableau LIX nous voyons que cette valeur de 1,58 est la moyenne de six résultats dont le premier (1,72) est nettement plus fort que les autres, le dernier étant 1,50.

Cette remarque, valable dans la plupart des cas, a d'ailleurs été faite par B. CHARRETON [III] qui étudiait par cette méthode les sels basiques de plomb. Il est probable, selon cet auteur, « qu'au début de l'expérience la concentration du sel de plomb étant très faible, la formation d'hydroxyde de plomb est favorisée aux dépens du sel tribasique, mais ensuite la transformation de l'hydroxyde en sel tri se fait lentement en libérant des ions OH^- ».

Cette hypothèse nous semble vraisemblable dans le cas du séléniaté de cuivre et le a à retenir ici doit être beaucoup plus voisin de 1,50 que de 1,72 ou même de 1,60.

À pH 9, dans deux des expériences sur trois, les points ne se situent pas sur la droite $\text{pH} = f(a)$; ils ont, par contre, la même abscisse (1,76 --- 1,78) que les trois points obtenus à pH 9,5.

S'agit-il d'une erreur d'expérience ?

Ne se formerait-il pas plutôt un sel basique très instable n'apparaissant que dans certaines conditions, de concentration ou d'agitation par exemple ? En effet, les seules différences notées au cours de l'expérimentation concernent, outre les légères différences de dilution, la durée d'agitation 35 minutes pour le point situé sur la droite, 1 heure et 1 heure 30 pour les deux autres.

Si ce sel existait, sa formule serait, en appliquant la relation de SINGLEY et CARRIEL, $\text{CuSeO}_4 \cdot 8 \text{Cu}(\text{OH})_2$, formule à rapprocher de certains sulfates très basiques de cuivre notamment de $\text{SO}_3 \cdot 10 \text{Cu}(\text{OH})_2$, correspondant à $\text{CuSO}_4 \cdot 9 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtenue par MONDAIN-MONVAL et BLOY [98] par potentiométrie (*) en ajoutant, à un lait de chaux ou de strontiane de composition déterminée, une solution titrée de sulfate de cuivre.

(*) Le potentiomètre utilisé par ces auteurs comportait une électrode de platine et une électrode au calomel.

De toute façon, si ce sel très basique se forme, son existence est éphémère, les mesures de pH effectuées au bout d'une quinzaine de jours montrant que toutes les solutions se sont acidifiées. Les valeurs de pH sont devenues :

pH de précipitation	13 jours	16 jours	pH après 17 jours	19 jours	20 jours
8,5	7				
9,0				7,5	
9,5				7,6	
10,0		7,4			
10,5			7,6		
11,0					10,3

Le précipité s'est alors entièrement transformé en oxyde de cuivre.

En conclusion, par la méthode de précipitation à pH constant et en milieu dilué (molarité de CuSeO_4 comprise entre $1,6 \cdot 10^{-3}$ et $1,58 \cdot 10^{-2}$), nous avons noté la formation d'un sel tribasique stable dans un intervalle de pH compris entre 6 et 8.

La formation d'un sel plus basique, d'indice de basicité 8, est soupçonnée, mais de nouvelles expériences et notamment des mesures de pH en présence d'une base plus faible que la soude, telle que la chaux, seraient nécessaires pour en confirmer l'existence.

CHAPITRE CINQUIÈME

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE PERSONNELLE DES SÉLÉNIATES BASIQUES DE CUIVRE PAR CONDUCTIMÉTRIE

Au cours de la précipitation par un alcali d'un sel d'un métal lourd, la conductivité de la solution surnageante varie.

Cette conductivité, somme des conductivités de tous les ions présents dans la solution, est une fonction linéaire de la concentration en sel neutre et en sel de métal lourd. La représentation graphique de la conductivité en fonction de la quantité d'alcali ajoutée présente deux ou plusieurs segments de droites.

Les abscisses des points d'intersection ou « cassures » permettent, dans certains cas, de déterminer l'indice de basicité du sel formé [112].

En outre, DESCHAMPS [104] a donné une relation reliant les pentes de ces droites à l'indice de basicité de ce sel. Cette formule n'est applicable que dans certaines conditions à savoir, DESCHAMPS dit :

« 1^o Les solutions sont suffisamment diluées pour qu'on puisse considérer comme constantes — au cours d'un titrage — les conductivités ioniques, cela n'excluant pas la possibilité d'une variation avec la concentration initiale.

2^o Les sels considérés sont des électrolytes forts et, seule, une partie négligeable du courant est transportée par des ions complexes. Nous admettons aussi que les ions H^+ et OH^- , en trop petit nombre, ne participent pas au passage du courant.

3^o Les phases solides précipitées sont pratiquement insolubles. »

Nous appliquerons les formules établies par DESCHAMPS au cas particulier d'un sel di-divalent auquel on ajoute de la soude.

Soient :

BA, x B(OH)₂ le sel basique formé

x l'indice de basicité

B⁺⁺ et A⁻⁻ les ions du sel BA

m la concentration molaire initiale

a l'équivalent d'alcali ajouté à une mole de sel

λ_A et λ_B les conductivités des ions B⁺⁺ et A⁻⁻

de concentrations respectives

$$[B^{++}] = m [1 - a(1 + x)/2]$$

$$[A^{--}] = m [1 - a/2x]$$

Cs la conductivité mesurée dans le cas où précipite un sel basique.

Ch la conductivité mesurée dans le domaine qui correspond à la transformation du sel basique en hydroxyde.

Co la conductivité du sel BA.

La conductivité λ_{Na} de l'ion Na⁺ est $\lambda_{Na} = m a$.

La loi d'additivité donne :

$$\frac{C_s}{C_o} = \frac{2\left(1 - \frac{1+x}{2}a\right)\lambda_B + 2\left(1 - \frac{a}{2x}\right)\lambda_A + a\lambda_{Na}}{2\lambda_A + 2\lambda_B}$$

$$\frac{d \frac{C_s}{C_o}}{da} = \frac{\lambda_{Na} - \frac{\lambda_A}{x} - \lambda_B \frac{1+x}{x}}{2\lambda_A + 2\lambda_B} \quad (5)$$

Pour éviter les erreurs dues à l'hydrolyse, on ne prend pas pour Co la conductivité mesurée mais la valeur extrapolée de la courbe de titrage en faisant $a = 0$.

Dans la deuxième partie de la courbe, seuls les ions alcalins interviennent. On aura donc :

$$\frac{C_h}{C_o} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{Na} a + \lambda_A a}{\lambda_A + \lambda_B}$$

et

$$\frac{d \frac{C_h}{C_o}}{da} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{Na} + \lambda_A}{\lambda_A + \lambda_B} \quad (6)$$

Cette formule s'applique pourvu que la disparition des ions B^{++} soit pratiquement totale, quelle que soit la deuxième phase solide, sel basique ou hydroxyde.

Théoriquement, comme l'indiquent CHARLOT et GAUGUIN [113], seul le premier sel basique précipité doit apparaître sur les courbes.

La relation de DESCHAMPS entre la différence de pente des deux droites ci-dessus permet la mesure de l'indice de basicité.

On peut, en effet, en posant :

$$\text{tg } B = \frac{d \frac{C_s}{C_o}}{da} \quad ; \quad \text{tg } H = \frac{d \frac{C_h}{C_o}}{da}$$

retrancher $\text{tg } B$ de $\text{tg } H$.

Il vient alors, en tenant compte des relations (5) et (6) précédentes :

$$\text{tg } H - \text{tg } B = 1/2 (1 + 1/x).$$

A — Conductimétrie des sélénates basiques de cuivre en fonction de la quantité d'alcali ajoutée.

Le but poursuivi dans l'étude conductimétrique du séléniate de cuivre en fonction de la quantité d'alcali ajoutée a été de voir s'il était possible de confirmer par cette méthode les résultats obtenus par potentiométrie et notamment la formation de séléniate tribasique et éventuellement celle de séléniate dibasique.

Technique employée

Nous avons constitué pour chaque concentration en CuSeO_4 une série d'une vingtaine de tubes contenant chacun une même quantité de CuSeO_4 et une quantité croissante de NaOH de telle sorte que le rapport $a = \text{équivalent de NaOH} / \text{mole de CuSeO}_4$ varie de 0 à 2.

Les solutions étudiées étaient respectivement $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.

Pour éviter les erreurs de dilution, nous avons ajouté aux diverses solutions de séléniate de cuivre un volume d'eau tel qu'après addition de soude titrée les volumes totaux soient de 20 ml dans tous les tubes.

Nous avons utilisé dans tous les cas une eau distillée bouillie.

Après agitation, puis repos de 24 h environ, à température ambiante, les mesures de résistance ont été faites avec un conductimètre donnant une précision de 1 % [79].

Résultats expérimentaux

1^o Solutions $5 \cdot 10^{-4}$ M en CuSeO_4 .

Les résistances des solutions surnageantes ont été mesurées 24 h après l'affusion de soude à la température ambiante de $21,4^\circ\text{C}$.

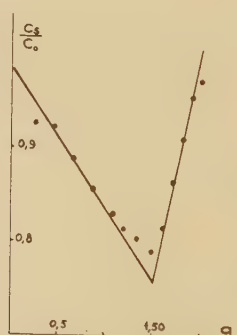
Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau LXIII ci-après.

TABLEAU LXIII

Conductivité Cs/Co des solutions de sélénates basiques de cuivre en fonction de a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 pour diverses valeurs de m , concentration de CuSeO_4 en moles par litre, $m = 5 \cdot 10^{-4}$ M.

a	Cs/Co	a	Cs/Co
0,20	0,929	1,28	0,800
0,40	0,925	1,32	0,787
0,60	0,891	1,36	0,792
0,70	0,877	1,40	0,790
0,80	0,857	1,44	0,787
0,90	0,847	1,48	0,798
1,00	0,831	1,60	0,816
1,10	0,814	1,70	0,865
1,20	0,817	1,80	0,911
1,24	0,804	1,90	0,955
		2,00	0,972

Le graphique XXIX représentant les rapports des conductivités Cs/Co en fonction de a montre que les tangentes à la courbe de conductivité se coupent au point d'abscisse 1,50 qui correspond, d'après la relation de BYE [112], à un indice de basicité 3.



GRAPHIQUE XXIX

Conductivité Cs/Co , en fonction de a ,
des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude.

$$m = 5 \cdot 10^{-4}$$

La différence de pentes de ces tangentes donne aussi d'après la formule de DESCHAMPS, l'indice de basicité x .

Or nous avons ici :

$$\text{tg H} = 0,51$$

$$\text{tg S} = -0,15$$

$$\text{d'où :} \quad \text{tg H} - \text{tg S} = 0,66 = 1/2 (1 + 1/x)$$

$$\text{et} \quad x = 3,1$$

2° Solutions $5 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

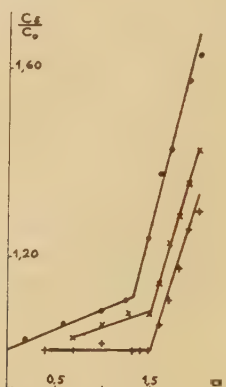
Nous avons effectué pour chaque solution deux mesures de conductivité, l'une à 19,5 °C un jour et l'autre à 20,4 °C quatre jours après sa préparation. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau LXIV ci-après.

TABLEAU LXIV

Conductivité Cs/Co des solutions de sélénates basiques de cuivre en fonction de a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 pour diverses valeurs de m , concentration de CuSeO_4 en moles par litre, $m = 5 \cdot 10^{-3}$ M.

a	Cs/Co à 19,5 °C après 1 jour	Cs/Co à 21 °C après 4 jours
0,20	1,021	1,006
0,40	1,018	0,998
0,60	1,012	0,999
0,70	1,000	1,001
0,80	1,000	0,998
0,90	1,006	1,012
1,00	1,000	1,016
1,10	1,000	0,994
1,20	0,996	0,997
1,24	1,006	1,002
1,28	0,989	0,998
1,32	1,000	1,000
1,36	0,989	1,001
1,40	1,000	1,001
1,44	1,000	1,000
1,48	1,000	1,000
1,60	1,074	1,057
1,70	1,108	1,110
1,80	1,176	1,175
1,90	1,243	1,257
2,00	1,280	1,296

Le graphique XXX donnant le rapport Cs/Co en fonction de a montre que les valeurs expérimentales se placent sur deux droites concourant au point d'abscisse 1,50 ; il se forme donc, d'après la formule de BYE, un sel tribasique.



GRAPHIQUE XXX

**Conductivité Cs/Co, en fonction de a ,
des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude.**

$$\begin{aligned} + & \quad m = 5 \cdot 10^{-3} \\ \times & \quad m = 1,25 \cdot 10^{-2} \\ . & \quad m = 5 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Pour $a < 1,50$, l'équilibre est rapidement établi car les valeurs obtenues le lendemain et quatre jours après l'affusion d'alcali sont en bonne concordance.

Mais, pour $a > 1,50$, nous notons des différences plus grandes dues peut-être à ce que l'équilibre n'est pas établi aussi rapidement.

Nous obtenons en effet pour les droites correspondant à un vieillissement de quatre jours :

$$\begin{aligned} \text{tg } H &= 0,66 \\ \text{tg } S &= 0 \\ \text{tg } H - \text{tg } S &= 0,66 = 1/2 (1 + 1/x) \end{aligned}$$

d'où : $x = 3,1.$

Pour un vieillissement de 24 heures, nous avons par contre :

$$\begin{aligned} \text{tg } H &= 0,60 \\ \text{tg } S &= 0 \end{aligned}$$

ce qui conduit à la valeur évidemment aberrante $x=5$.

3^o Solution $1,25 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Nous avons effectué deux séries de mesures respectivement 1 jour et 8 jours après l'affusion de soude à 22 et à 23 °C.

Les deux séries de valeurs, étant donnée la précision (1 %) de l'appareil de mesure, sont en bon accord à l'exception des valeurs de a comprises entre 0,70 et 1 (tableau LXV).

TABLEAU LXV

Conductivité Cs/Co des solutions de sélénates basiques de cuivre en fonction de a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 pour diverses valeurs de m , concentration de CuSeO_4 en moles par litre, $m = 1,25 \cdot 10^{-2}$ M.

a	Cs/Co à 22 °C après 1 jour	Cs/Co à 23 °C après 8 jours
0,20	1,000	1,000
0,40	1,000	1,000
0,60	1,000	—
0,70	1,026	1,000
0,80	1,026	—
0,90	1,053	1,000
1,00	1,053	1,027
1,10	1,053	1,055
1,20	1,067	1,078
1,24	1,067	1,075
1,28	1,081	1,075
1,32	1,081	1,075
1,36	1,081	1,075
1,40	1,081	1,075
1,44	1,081	1,075
1,48	1,081	1,081
1,60	1,143	1,167
1,70	1,212	1,250
1,80	1,290	1,305
1,90	1,356	1,375
2,00	1,428	1,400

Les points correspondants à $a > 1,50$ s'alignent sur une droite de pente $\text{tg } H = 0,74$ (graphique XXX) tandis que, pour les valeurs de $a < 1,50$ relatives à un vieillissement de 24 heures, la pente $\text{tg } S$ de la droite $\text{Cs/Co} = f(a)$ est de 0,07.

Ces deux droites concourent en un point d'abscisse 1,50 et la différence de leurs pentes confirme la formation d'un sel tribasique.

Nous avons en effet ici $\text{tg } H - \text{tg } S = 1/2 (1 + 1/x) = 0,67$, d'où $x = 3$.

Le tableau LXV montre que si l'équilibre semble établi au bout de 24 heures pour $a > 1,10$, le rapport Cs/Co tend à diminuer au cours du temps lorsque a est compris entre 0,70 et 1.

4° Solution $2,5 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Nous avons effectué trois séries de mesures, deux, cinq et vingt-sept jours après l'affusion de soude.

Les valeurs expérimentales obtenues à 23°C après un vieillissement de 2 et 5 jours sont les mêmes aux erreurs expérimentales près (erreur relative 1 %).

Dans le tableau LXVI ci-dessous figurent seulement la moyenne de ces deux mesures ainsi que les résultats obtenus à 24°C après un vieillissement de vingt-sept jours.

TABLEAU LXVI

Conductivité Cs/Co des solutions de sélénates basiques de cuivre en fonction de a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 pour diverses valeurs de m , concentration de CuSeO_4 en moles par litre, $m = 2,5 \cdot 10^{-2}$ M.

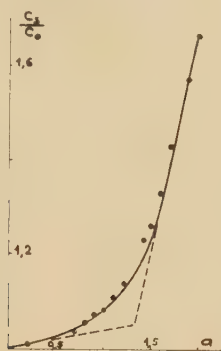
a	Cs/Co à 23°C après 2 jours et 5 jours	Cs/Co à 24°C après 27 jours
0,20	1,004	1,004
0,40	1,004	1,022
0,60	1,008	1,022
0,70	1,012	1,022
0,80	1,036	1,022
0,90	1,036	1,022
1,00	1,052	1,036
1,10	1,070	1,022
1,20	1,110	1,117
1,24	1,092	1,069
1,28	1,120	1,122
1,32	1,145	1,144
1,36	1,170	1,162
1,40	1,162	1,179
1,44	1,160	1,179
1,48	1,173	1,198
1,60	1,271	1,278
1,70	1,321	1,314
1,80	1,425	1,424
1,90	1,489	1,456
2,00	1,560	1,533

L'examen du tableau LXVI et du graphique XXXI, où le rapport Cs/Co est donné en fonction de a , appelle les remarques suivantes :

a) l'équilibre établi dès le 2° jour n'est pas modifié après un vieillissement de 27 jours ;

b) les tangentes à la courbe expérimentale se coupent en un point d'abscisse voisin de 1,32.

Il se formerait donc, d'après la relation de BYE, un sel dibasique.



GRAPHIQUE XXXI

Conductivité Cs/Co, en fonction de a,
des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude.

$$m = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

La mesure des pentes de ces deux droites nous donne :

$$\text{tg H} = 0,80$$

$$\text{tg S} = 0,014$$

$$\text{d'où} \quad \text{tg H} - \text{tg S} = 1/2 (1 + 1/x) = 0,79$$

$$\text{et} \quad x = 1/0,58 = 1,72.$$

5° — Solution $5 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Nous avons effectué 4 séries de mesures après 1, 2, 4 et 26 jours de vieillissement à 24 °C.

Les solutions étant plus conductrices qu'en solution diluée, l'erreur relative sur les mesures est de 3 % dans ces conditions expérimentales, les 4 séries de mesures concordent bien.

Dans le tableau I, XVII suivant, nous donnons la valeur moyenne des 4 mesures.

Le graphique XXX montre qu'en exprimant Cs/Co en fonction de a, les points expérimentaux se placent sur deux droites concourant en un point d'abscisse 1,33.

En appliquant la relation de BYE, il se forme le sel dibasique comme en solution $2,5 \cdot 10^{-2}$ M.

TABLEAU LXVII

Conductivité Cs/Co des solutions de sélénates basiques de cuivre en fonction de a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 pour diverses valeurs de m , concentration de CuSeO_4 en moles par litre, $m = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ à 24°C .

a	Cs/Co	a	Cs/Co
0,20	1,022	1,32	1,139
0,40	1,042	1,36	1,185
0,60	1,056	1,40	1,208
0,70	1,042	1,44	1,218
0,80	1,078	1,48	1,240
0,90	1,068	1,60	1,375
1,00	1,085	1,70	1,430
1,10	1,110	1,80	1,460
1,20	1,102	1,90	1,575
1,24	1,110	2,00	1,630
1,28	1,129		

En appliquant la formule de DESCHAMPS à la détermination l'indice de basicité du sel formé, nous avons pour :

$$\begin{aligned}
 a > 1,33 \quad & \text{tg } H = (1,66 - 1,25) / 0,5 = 0,41 \times 2 = 0,82. \\
 \text{et pour } a < 1,33 \quad & \text{tg } S = (1,170 - 1,000) / 2 = 0,085 \\
 \text{d'où} \quad & \text{tg } H - \text{tg } S = 1/2 (1 + 1/x) = 0,735 \\
 \text{et} \quad & x = 2,1.
 \end{aligned}$$

6° Solutions $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ en CuSeO_4 .

Deux mesures de résistance ont été faites pour chaque solution, à 21°C et à 23°C , 4 et 10 jours respectivement après l'affusion de soude.

Dans le tableau LXVIII sont rassemblés nos résultats expérimentaux.

Le graphique XXXII montre que les points obtenus se placent sensiblement sur une courbe dont les tangentes concourent en un point voisin de 1,32 semblant indiquer la formation d'un sel dibasique.

L'application de la relation de DESCHAMPS à la détermination de l'indice de basicité x nous donne :

$$\begin{aligned}
 \text{tg } H &= (1,67 - 1,20) / 0,5 = 0,94 \\
 \text{tg } S &= (1,08 - 1,00) / 2 = 0,04 \\
 \text{et :} \quad & \text{tg } H - \text{tg } S = 0,90 = 1/2 (1 + 1/x)
 \end{aligned}$$

d'où $x = 1,25$, valeur qui n'est pas en accord avec celle obtenue par la relation de BYE.

TABEAU LXVIII

Conductivité Cs/Co des solutions de sélénates basiques de cuivre en fonction de a = moles de NaOH ajoutées / moles de CuSeO_4 pour diverses valeurs de m , concentration de CuSeO_4 en moles par litre, $m = 1 \cdot 10^{-1}$ M.

a	Cs/Co à 21 °C après 4 jours	Cs/Co à 23 °C après 10 jours
0,20	1,019	1,013
0,40	1,019	1,013
0,60	1,037	1,026
0,70	1,063	1,026
0,80	1,063	1,047
0,90	1,063	1,074
1,00	1,111	1,081
1,10	1,133	1,111
1,20	1,133	1,143
1,30	1,133	1,143
1,40	1,308	1,231
1,49	1,308	1,260
1,60	1,308	1,333
1,70	1,417	1,429
1,80	1,546	1,481
1,90	1,650	1,569
2,00	1,700	1,667



GRAPHIQUE XXXII

Conductivité Cs/Co, en fonction de a ,
des solutions de séléniate de cuivre alcalinisées par la soude.

$$m = 1 \cdot 10^{-1}$$

D'ailleurs, par potentiométrie, nous n'avons jamais obtenu un tel indice de basicité. La solution est probablement trop concentrée pour que la formule de DESCHAMPS soit applicable.

7° Solutions $1,5 \cdot 10^{-1}$ M en CuSeO_4 .

Nous n'avons pu faire aucune mesure, les conductivités des solutions surnageantes étant trop élevées pour l'appareil de mesure dont nous disposions.

B — Influence de la température sur la conductivité des solutions de sélénates basiques de cuivre pour une quantité d'alcali donnée.

Parmi les sélénates basiques déjà étudiés, nous avons retenu ceux pour lesquels $a = \text{mole NaOH} / \text{mole CuSeO}_4 = 0,80$: leurs points représentatifs sur la courbe $\text{Cs/Co} = f(a)$ sont en effet assez éloignés des points anguleux correspondant à un changement de basicité.

Nous avons opéré dans un thermostat sensible au $1/10$ de degré centigrade en élevant progressivement la température de $24,2^\circ$ à 75° . Les résistances ont été mesurées après un séjour de 24 heures des tubes à la température considérée, les valeurs obtenues 24 et 48 heures après la mise dans le thermostat à une température donnée étant identiques.

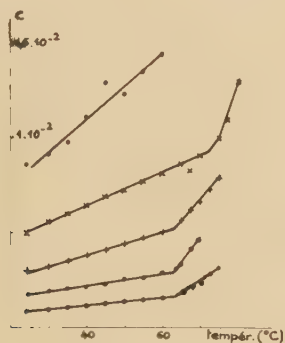
Nos résultats sont consignés dans le tableau LXIX et le graphique XXXIII où la conductivité est exprimée en fonction de la température aux 5 concentrations étudiées.

TABLEAU LXIX

Variation de la conductivité C des solutions alcalines de CuSeO_4 en fonction de la température pour une valeur de $a = \text{mole NaOH} / \text{mole CuSeO}_4 = 0,80$.

Température	Conductivité en mhos cm^{-1}				
	molarité de CuSeO_4				
	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
24	$8,05 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$2,96 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$8,67 \cdot 10^{-3}$
30	9,04	1,86	3,22	5,61	9,25
35	9,85	2,01	3,52	5,96	9,85
40	$1,07 \cdot 10^{-3}$	2,09	3,82	6,50	$1,12 \cdot 10^{-2}$
45	1,16	2,29	4,02	6,85	1,30
50	1,25	2,48	4,35	7,22	1,24
55	1,39	2,64	4,65	7,65	1,35
60	1,51	2,89	5,00	8,12	1,45
65	1,81	3,28	5,65	8,57	—
67,5	2,06	4,04	6,17	8,32	—
70	2,24	4,49	6,63	9,04	—
72,5	2,72	—	7,29	9,43	—
75	3,22	—	7,93	$1,00 \cdot 10^{-2}$	—
77,5	—	—	—	1,10	—
80	—	—	—	1,30	—

A l'exception de la solution la plus concentrée (0,1 molaire), les points se situent sur deux droites de pente différente. Leur point de concours correspond à une température voisine de 65° .



GRAPHIQUE XXXIII

Variation de la conductivité (en mhos cm^{-1}) des solutions alcalines de séléniate de cuivre en fonction de la température pour la valeur de $a = 0,80$.

Les courbes sont présentées ici, de haut en bas, dans l'ordre des molarités décroissantes (les valeurs successives de m sont : 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-2}$, $2,5 \cdot 10^{-2}$, $1,5 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-3}$).

Cette rupture de pente indique la formation d'une nouvelle phase au voisinage de 65° .

Les points obtenus entre 24 et 60° dans le cas de la solution 0,1 molaire, peuvent également se placer sur une droite. Mais, au delà de 60° la résistance de cette solution était trop faible pour être mesurée avec le conductimètre mis à notre disposition.

La couleur des précipités et des solutions surnageantes n'a pas varié au cours de ce chauffage.

CHAPITRE SIXIÈME

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR LE VOLUME APPARENT DES PRÉCIPITÉS DE SÉLÉNIATE BASIQUE DE CUIVRE

La précipitation d'un sel métallique par un alcali donne naissance à une phase solide qui évolue en milieu hétérogène plus ou moins lentement suivant la nature du précipité : gélatineux, cailleboté ou microcristallin.

Les précipités « gélatineux » sont, selon la dénomination de DESCHAMPS, « des précipités de nature colloïdale chimiquement non définis, sans forme cristalline et doués d'un pouvoir absorbant considérable : tels sont par exemple les précipités d'hydroxydes ou de sels basiques des métaux lourds. En général ces corps sont en évolution constante ».

Un précipité cailleboté comme le chlorure d'argent est intermédiaire entre un précipité gélatineux et un précipité micro-cristallin.

Souvent un même précipité évolue en passant successivement par ces trois états. Il en est ainsi de l'hydroxyde de cuivre précipité par la soude aux dépens du sulfate de cuivre.

DESCHAMPS [114] a étudié la variation du volume apparent du précipité formé au cours du temps dans le cas de plusieurs sels. Il a noté que la variation maximum correspondait à la fin de la précipitation.

Nous avons fait pour le séléniate de cuivre la même observation. Par addition d'alcali, il se forme d'abord un précipité volumineux, d'aspect colloïdal qui diminue peu à peu pour devenir pulvérulent.

La précipitation a été réalisée dans des tubes identiques de 20 cm de haut et de 2,5 cm de diamètre. Le volume apparent du précipité a été suivi en mesurant au cours du temps son épaisseur.

Les tableaux LXX et LXXI et les graphiques XXXIV et XXXV suivants donnent pour les solutions de CuSeO_4 $1,5 \cdot 10^{-1}$ M et $1 \cdot 10^{-2}$ M, les valeurs obtenues en fonction de la quantité d'alcali.

Les courbes correspondent à des vieillissements respectifs de 1, 3, 10 et 400 jours.

TABLÉAU LXX

Evolution du volume apparent (*) des précipités de séléniate basique de cuivre en fonction du temps de vieillissement à température ambiante.

CuSeO_4 $1,5 \cdot 10^{-1}$ M + NaOH

a	temps de vieillissement			
	1 jour	3 jours	10 jours	400 jours
0,20	1,0	0,8	0,8	—
0,40	1,2	1,1	1,0	0,9
0,60	1,5	1,1	1,1	1,1
0,70	1,3	1,2	1,2	1,1
0,80	1,6	1,3	1,3	1,1
0,90	1,8	1,5	1,5	1,3
1,00	2,2	1,7	1,6	1,5
1,10	2,8	1,8	1,8	1,7
1,20	2,5	1,9	1,8	1,8
1,30	2,3	1,8	1,8	1,7
1,40	2,6	2,3	2,2	1,1
1,50	7,2	6,2	5,4	2,3
1,60	6,2	3,4	2,7	1,0
1,70	6,0	3,1	2,1	0,9
1,80	5,5	2,6	2,2	1,4
1,90	5,4	2,5	1,8	1,6
2,00	5,0	2,1	1,8	1,5

(*) Ces chiffres représentent la hauteur du précipité exprimée en cm.

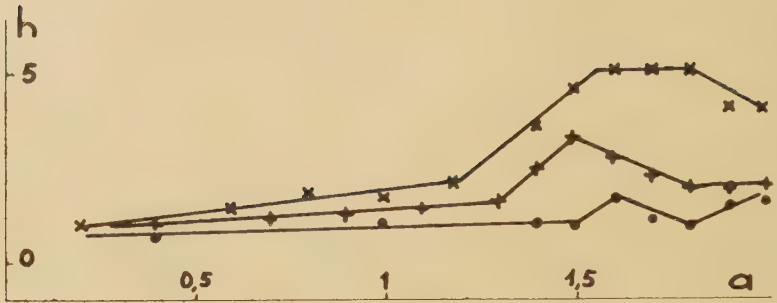
TABLÉAU LXXI

Evolution du volume apparent (*) des précipités de séléniate basique de cuivre en fonction du temps de vieillissement à température ambiante.

CuSeO_4 $1 \cdot 10^{-1}$ M + NaOH

a	temps de vieillissement			
	1 jour	3 jours	10 jours	400 jours
0,20	1,0	0,9	0,9	0,6
0,40	1,0	1,0	1,0	0,7
0,60	1,4	1,2	1,2	1,0
0,70	1,4	1,1	1,2	0,9
0,80	1,8	1,4	1,3	—
0,90	1,4	1,2	—	0,9
1,00	1,7	1,6	1,4	1,0
1,10	1,7	1,4	1,3	1,0
1,20	2,2	1,7	1,5	1,3
1,30	1,5	1,6	1,3	1,1
1,40	3,5	2,5	2,1	1,0
1,49	4,5	3,3	3,4	0,9
1,60	5,0	2,7	2,6	1,6
1,70	5,1	2,2	2,0	1,1
1,80	5,0	1,9	1,7	0,9
1,90	4,1	1,8	1,8	1,5
2,00	4,3	2,0	1,8	1,5

(*) Ces chiffres représentent la hauteur du précipité exprimée en cm.



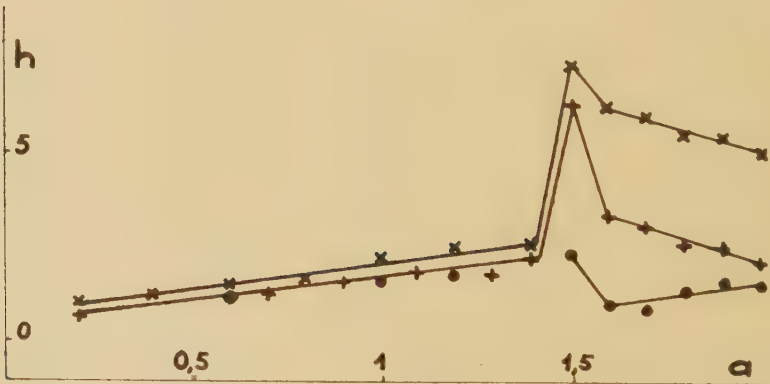
GRAPHIQUE XXXIV

Evolution, en fonction de a , du volume apparent (exprimé ici par la hauteur du précipité) des précipités de séléniate basique de cuivre.

CuSeO_4 $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

Vieillissement en jours

x 1
+ 3
• 400



GRAPHIQUE XXXV

Evolution, en fonction de a , du volume apparent (exprimé par la hauteur du précipité) des précipités de séléniate basique de cuivre.

CuSeO_4 $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

Vieillissement en jours

x 1
+ 3
• 400

Leur examen permet de souligner les points suivants :

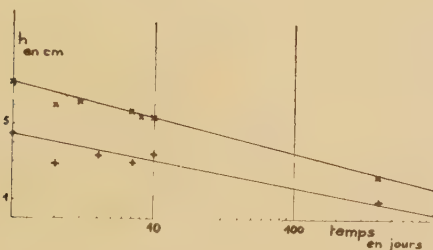
— La variation maximale de volume apparent correspond à une valeur de $a = 1,50$ c'est-à-dire au sel tribasique,

— Le volume apparent du précipité se stabilise très rapidement pour les valeurs de a inférieures ou voisines de 1,30 et 1,40, tandis que son évolution est beaucoup plus longue pour $a \geq 1,50$. Cette lente transformation est mise en évidence dans le tableau LXXII et le graphique XXXVI où les variations de volume correspondant à $a = 1,50$ sont traduites par les hauteurs h (en cm) des précipités rassemblés au fond des tubes après un temps d'observation t (en jours).

TABLEAU LXXII

Evolution du volume apparent des précipités de séléniate basique de cuivre pour $a = 1,50$ en fonction du logarithme du temps de vieillissement à température ambiante.

temps (jours)	Hauteur du précipité en cm	
	$\text{CuSeO}_4 \ 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	$\text{CuSeO}_4 \ 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$
1	7,2	4,5
2	6,0	2,9
5	6,2	3,3
7	5,8	3,0
8	5,5	3,4
10	5,4	—
400	2,3	1,0



GRAPHIQUE XXXVI

Evolution du volume apparent du séléniate basique de cuivre en fonction du logarithme du temps pour la valeur de $a = 1,50$.

$$m = 1,5 \cdot 10^{-1}$$

$$m = 1,0 \cdot 10^{-1}$$

L'équation de la courbe supérieure (solutions initiales $1,5 \cdot 10^{-1}$ M)
est :

$$h = -1,8 \log t + 7,2$$

L'équation de la courbe inférieure (solutions initiales $1,10^{-1}$ M)
est :

$$h = -1,4 \log t + 4,5.$$

CHAPITRE SEPTIÈME

ÉTUDE DE LA CONCENTRATION EN IONS SÉLÉNIATE ET EN IONS CUIVRE DE LA SOLUTION SURNAGEANTE DES SOLUTIONS DE SÉLÉNIATES BASIQUES DE CUIVRE

Nous avons essayé de confirmer l'existence de sélénates de cuivre di- ou tribasiques qui se manifestent par potentiométrie et conductimétrie en faisant appel à l'étude de la variation de la concentration en anions SeO_4^{--} au cours du titrage.

Le principe de cette méthode exposé par B. CHARRETON [109] a été indiqué chapitre III, p. 109.

Les équations (1) et (2) données dans le chapitre III nous permettent de connaître la concentration en anions au cours du titrage.

Nous avons en effet pour $0 < a \leq 2x/(x+1)$:

$$[\text{A}^{2-}] = m \left[\frac{a}{2} + \left[1 - \frac{a(x+1)}{2x} \right] \right] = m \left(1 - \frac{a}{2x} \right) \quad (7)$$

$$\text{et pour : } 2x/(x+1) < a < 2x'/(x'+1), \quad [\text{A}^{2-}] = m \frac{a}{2} \quad (8)$$

Ces relations ne sont valables que si les sels basiques formés sont très peu solubles.

La relation (7) montre que $[\text{A}^{2-}]$ décroît linéairement de sa valeur initiale m jusqu'à $m \frac{x}{x+1}$, valeur atteinte pour $a = 2x/(x+1)$.

Au delà de $a = 2x/(x+1)$, $[A^{2-}]$ croît linéairement (8) jusqu'à sa valeur initiale m atteinte lorsque $a=2$, la quantité d'alcali étant alors suffisante pour que tout le métal passe à l'état d'hydroxyde.

La concentration de l'anion $[A^{2-}]$ est minimum pour : $a = 2x/(x+1)$. L'abscisse de ce minimum permet donc de déterminer l'indice de basicité du premier sel basique.

« On voit tout de suite qu'au delà de $a = 2x/(x+1)$ cette courbe ne peut plus donner de renseignements sur les autres sels basiques susceptibles de se former puisque $[A^{2-}]$ dans la relation (8) ne dépend plus de x ou x' mais seulement de a . Cependant s'il existe un sel basique qui ne soit pas transformé par les additions suivantes de base, $[A^{2-}]$ se fixe à une valeur inférieure à sa valeur initiale et on peut déduire l'indice x_D de ce dernier sel de l'abscisse a_D du point à partir duquel $[A^{2-}]$ cesse de croître.

On a encore $x_D = a_D / (2 - a_D)$.

CHARRETON [109] a mesuré la concentration de l'anion en solution surnageante par potentiométrie. Mais cette méthode n'est pas parfaitement applicable dans tous les cas, dans le cas des ions SO_4^{--} par exemple, la variation d'activité se détermine en utilisant des électrodes de second ordre telles que amalgame de plomb / sulfate de plomb / solution. Or, comme le signalent GELOSO et DESCHAMPS [82] :

« — ces électrodes ne fonctionnent pas aussi bien que les électrodes réversibles du premier ordre. En particulier la solubilité propre du sulfate insoluble (ici $PbSO_4$) peut devenir gênante en solutions diluées ;

— la variation de concentration en anions est souvent trop faible pour être étudiée avec quelque précision par une méthode potentiométrique ».

Ne pouvant utiliser cette méthode, nous avons dosé le sélénium élémentaire dans la solution surnageante.

En solutions concentrées, nous avons utilisé la méthode gravimétrique décrite dans la première partie (chapitre préliminaire) de ce travail.

En solution diluée, les quantités de sélénium étaient trop faibles pour être dosées pondéralement, aussi avons-nous essayé d'utiliser une méthode colorimétrique.

A -- Concentration en anions de la solution surnageante dans le cas de solutions concentrées, respectivement $1,32 \cdot 10^{-1}$ M, $9,20 \cdot 10^{-2}$ M et $2,45 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

A un volume donné de 200 à 500 ml de solution de séléniate de cuivre de concentration molaire m, nous avons ajouté une quantité déterminée de soude 2 N. L'affusion de soude s'est effectuée lentement tout en agitant le ballon contenant le séléniate.

La durée d'affusion était de 5 à 8 minutes. Cependant, dans les expériences où le pH a été noté au cours de l'addition de soude, une vingtaine de minutes ont été nécessaires.

Les couleurs des précipités et solutions surnageantes ont été observées au cours de l'affusion de soude immédiatement après et 15 heures plus tard, A ce moment-là, les solutions ont été filtrées.

Le sélénium et le cuivre du filtrat ont été dosés respectivement par gravimétrie et par électrolyse (voir Première Partie, Chap. préliminaire, page 16. Dans les tableaux donnant les concentrations obtenues expérimentalement, nous avons au préalable effectué les corrections de dilution.

La recherche du cuivre dans les filtrats incolores a été réalisée par addition d'ammoniaque. Elle a été la plupart du temps négative.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante voisine de 26 °C.

1^o Solution $1,32 \cdot 10^{-1}$ M en CuSeO_4 .

Nous avons réalisé six expériences pour des valeurs de :

a = mole de NaOH / mole de CuSeO_4 respectivement égales à 1,09, 1,27, 1,37, 1,44, 1,53 et 1,59.

A 200 ml de CuSeO_4 $1,5 \cdot 10^{-1}$ M, nous avons ajouté des quantités croissantes de NaOH 1,96 M par fraction de 0,5 ml. Dans deux cas (a = 1,27 et a = 1,44) le pH a été mesuré après chaque affusion d'alcali. Pour des valeurs de a < 0,75, le pH s'est stabilisé à 4,3 dès l'addition du premier ml de soude. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau LXXIII ci-après.

La variation de pH en fonction de a représentée sur le graphique XXXVII montre une augmentation brusque de pH pour une abscisse a = 1,33 correspondant à la formation d'un sel dibasique (voir II^e Partie, Chap. III, relatif à la potentiométrie).

TABLEAU LXXIII

pH de CuSeO_4 initialement $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$
en fonction de la quantité d'alcali ajoutée.

a	pH a final = 1,27	pH a final = 1,44
0,75	4,3	4,3
0,78	4,3	4,3
0,81	4,3	4,3
0,83	4,4	4,3
0,88	4,4	4,3
0,91	4,4	4,3
0,95	4,5	4,3
0,98	4,5	4,3
1,01	4,5	4,4
1,04	4,5	4,4
1,07	4,6	4,4
1,11	4,6	4,5
1,14	4,7	4,5
1,17	4,8	4,6
1,21	4,9	4,7
1,24	5,0	4,8
1,27	5,4	5,0
1,33		5,3
1,34		6,4
1,37		8,1
1,41		9,3
1,44		10,0



GRAPHIQUE XXXVII

pH, en fonction de a, des solutions de séléniate de cuivre
alcalinisées par la soude.

(Mesures instantanées à l'air libre et à température ambiante)

- $m = 1,5 \cdot 10^{-1}$
- × $m = 1,0 \cdot 10^{-2}$
- + $m = 2,5 \cdot 10^{-2}$

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons dosé l'ion sélé-nique dans les différentes solutions surnageantes. Nos résultats, après correction de dilution pour ramener les concentrations finales en CuSeO_4 à une même valeur égale ici à $1,32 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, sont consignés dans le tableau LXXIV ci-après.

TABLEAU LXXIV

$\text{CuSeO}_4 \ 1,32 \cdot 10^{-1} \text{ M} + \text{NaOH}$

Concentration en SeO_4^{--} et Cu^{++} de la solution surnageante en fonction de la quantité d'alcali ajoutée.

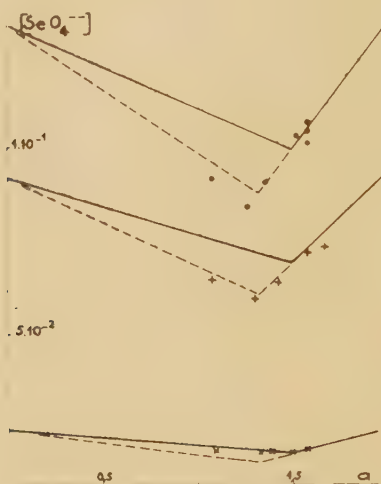
Aspect de la solution et du précipité et pH de la solution.

a	$[\text{SeO}_4^{--}]$	$[\text{Cu}^{++}]$	Solution			Précipité	
			pH instan- tané	Couleur instan- tanée	15 h après	Couleur instan- tanée	15 h après
1,09	0,09125	0,0104	—	bleue	bleue	verte	verte
	0,09075						
1,27	0,0830	0,0012	5,42	presque incolore	presque incolore	verte	verte
	0,0840						
1,37	0,0905	0,0000	—	incolore	incolore	verte	verte
	0,0895						
1,44	0,0941	0,0000	10	bleue	incolore	bleue	—
1,53	0,1025	0,0000	> 10	bleue	incolore	bleue	noire
	0,1005						
1,59	0,1035	0,0000	—	bleue	incolore	bleue	noire
	0,1070						

Nous avons tracé sur le graphique XXXVIII la courbe théori-que donnant la concentration en anions de la solution surnageante en fonction de a dans les deux hypothèses suivantes :

1 — Formation du sel tribasique avec $x=3$ (droite en traits pleins).

2 — Formation du sel dibasique avec $x=2$ (droite en traits discontinus).



GRAPHIQUE XXXVIII

Concentration, en fonction de a , des ions séléniate dans la solution surnageante.

- . $m = 1,32 \cdot 10^{-1}$
- + $m = 9,20 \cdot 10^{-2}$
- × $m = 2,45 \cdot 10^{-2}$

Les points expérimentaux se placent bien sur les droites correspondant à $x=2$, à l'exception de ceux correspondant à $a=1,09$ et à $a=1,27$ où les valeurs expérimentales sont trop faibles.

D'autre part, comme le montre le tableau I,XXIV, si pour $a=1,27$ il y a encore une faible quantité de cuivre, on n'en décèle plus pour $a=1,37$.

Il semble donc que le précipité formé soit le sel dibasique qui disparaît dès que $a > 1,33$ puisque la concentration en ions SeO_4^{--} ne se stabilise pas mais croît linéairement.

2° Solution $9,2 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Nous avons réalisé cinq expériences différentes :

($a=1,09$ $a=1,32$ $a=1,44$ $a=1,59$ $a=1,68$).

Pour deux de ces valeurs, 1,32 et 1,68 nous avons noté le pH au cours de l'affusion de soude.

Le protocole opératoire déjà suivi en solution $1,32 \cdot 10^{-1}$ M est décrit p. 111*, les pH trouvés sont consignés dans le tableau LXXV ci-après et représentés en fonction de a sur le graphique XXXVIII page 180.

TABLEAU LXXV

pH de CuSeO_4 initialement $1,0 \cdot 10^{-1}$ M
en fonction de la quantité d'alcali ajoutée.

a	pH	pH
	a final = 1,32	a final = 1,68
0,15	4,5	—
0,23	—	4,3
0,56	—	4,4
0,59	4,6	—
0,79	4,7	4,5
0,98	4,8	—
1,01	—	4,6
1,06	—	4,7
1,08	4,9	—
1,12	—	4,8
1,18	5,0	4,9
1,24	5,1	5,1
1,28	5,2	—
1,30	—	5,4
1,32	5,3	—
1,34	—	7,1
1,40	—	9,2
1,52	—	10,0
1,68	—	> 10

Comme en solution initialement $1,5 \cdot 10^{-1}$ M, nous observons une augmentation rapide de pH pour une valeur de $a=1,33$ indiquant la formation d'un sel dibasique.

Le dosage de l'anion SeO_4^{--} dans la solution surnageante aux différentes époques du titrage est-il en accord avec cette hypothèse ?

* Mais ici la solution de CuSeO_4 était initialement $1,0 \cdot 10^{-1}$ M.

Sur le tableau LXXVI ci-après sont rassemblés après correction de dilution nos résultats expérimentaux concernant la concentration en $[\text{SeO}_4^{--}]$ et $[\text{Cu}^{++}]$ et les observations faites quant à l'aspect du précipité et de la solution.

TABLEAU LXXVI

CuSeO_4 $9,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + NaOH

Concentration en SeO_4^{--} et Cu^{++} de la solution surnageante en fonction de la quantité d'alcali ajoutée.

Aspect de la solution et du précipité et pH de la solution.

a	$[\text{SeO}_4^{--}]$	$[\text{Cu}^{++}]$	Solution			Précipité	
			pH instantané	Couleur instantanée	Couleur 15 h après	Couleur instantanée	Couleur 15 h après
1,09	0,0646	0,0158	—	bleue	bleue	verte	verte
	0,0640						
1,32	0,0596	0,0011	5,3	paraît incolore	incolore mais + NH_4OH devient bleue	bleue-verte	verte
1,44	0,0630	0,0005	—	paraît incolore	incolore mais + NH_4OH devient bleue	bleue	—
	0,0640						
	0,0645						
1,59	0,0719	néant	—	*	incolore même avec NH_4OH	bleue	noire
1,68	0,0733	néant	> 10	*	incolore même avec NH_4OH	bleue	noire

* Le précipité bleu est en suspension, d'où impossibilité d'observer la couleur de la solution.

Sur le graphique XXXVIII, page 180, nous avons tracé comme précédemment des droites théoriques correspondant à la variation de $[\text{SeO}_4^{--}]$ en fonction de a en envisageant deux cas suivant la basicité du premier sel formé :

sel tribasique (droite en traits continus)
sel dibasique (droite en traits discontinus).

L'examen de ce graphique montre que les points expérimentaux se placent d'une façon satisfaisante sur la droite correspondant au sel dibasique, sel qui n'est pas stable en présence d'un excès d'alcali, la concentration en $[\text{SeO}_4^{--}]$ de la solution surnageante continuant à augmenter avec l'alcali ajouté.

D'autre part, le tableau LXXVI montre que la quantité de cuivre restant en solution lorsque $a=1,44$ est très faible ce qui laisse supposer que le cuivre est presque entièrement précipité.

Les résultats concordants fournis par la potentiométrie et par la concentration de l'anion en solution surnageante permettent de supposer que le premier séléniate basique de cuivre formé par addition de soude est bien le sel dibasique.

3° Solution $2,45 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Le protocole opératoire est le même que celui décrit pour les solutions $1,32 \cdot 10^{-1}$ M et $9,2 \cdot 10^{-2}$ M.

La solution de CuSeO_4 était ici, avant toute affusion de soude, $2,5 \cdot 10^{-2}$ molaire.

TABLEAU LXXVII

**pH de CuSeO_4 initialement $2,5 \cdot 10^{-2}$ M
en fonction de la quantité d'alcali ajoutée.**

a	pH	pH	pH
	a final = 1,08	a final = 1,33	a final = 1,49
0,20	4,6	—	—
0,24	—	4,8	—
0,26	—	—	4,6
0,39	4,6	4,8	4,6
0,59	4,7	—	—
0,63	—	4,8	—
0,65	—	—	4,6
0,78	4,8	4,9	4,5
0,91	—	—	4,6
0,98	4,9	—	—
1,02	—	4,9	—
1,04	—	—	4,9
1,08	4,8	—	—
1,10	—	5,0	—
1,17	—	5,1	—
1,18	—	—	4,9
1,25	—	5,1	—
1,31	—	—	5,1
1,32	—	5,3	—
1,43	—	—	5,5
1,46	—	—	5,7
1,49	—	—	8,0

Sur le graphique XXXVIII, page 180, nous exprimons la variation théorique de la concentration en $[\text{SeO}_4^{--}]$ en fonction de a dans les deux hypothèses déjà envisagées précédemment :

- formation de sel tribasique (droite en traits continus) ;
- formation de sel dibasique (droite en traits discontinus).

Les points expérimentaux se placent assez bien sur la droite correspondant au sel tribasique à l'exception de point relatif à $a=1,09$ qui est à distance sensiblement égale des deux courbes.

Mais, par contre le point d'abscisse $a=1,33$ est plus près de la droite correspondant à $x=3$ que de celle relative à $x=2$.

D'autre part, nous décelons encore en solution des traces de cuivre (tableau LXXVIII) pour $a=1,44$ tandis qu'en solution $1,32 \cdot 10^{-1}$ (tableau LXXIV) l'absence de cuivre se manifeste dès $a=1,37$.

La totalité du sel basique formé en solution $2,45 \cdot 10^{-2}$ M n'est donc pas précipitée pour $a=1,44$.

Il semble donc que l'analyse de l'ion SeO_4^{--} notamment et celle de l'ion Cu^{++} viennent confirmer les résultats donnés par potentiométrie, à savoir la formation d'un sel tribasique.

B — Concentration en anions de la solution surnageante dans le cas de solutions diluées respectivement $5 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

Le dosage gravimétrique du sélénium réalisé en solution concentrée n'a pas pu être envisagé ici, les quantités de sélénium mises en œuvre étant trop faibles pour être pesées avec suffisamment de précision. Ainsi 200 ml de solution $5 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 (volume mis en expérience) contiennent 79 mg de sélénium, poids insuffisant pour effectuer plusieurs dosages.

Nous avons donc fait appel à une méthode de microdosage.

Nous avons pensé utiliser la méthode colorimétrique mise au point par S. PERAHIA dans sa thèse « Sur le microdosage de sélénium » [115].

Nous avons utilisé cette méthode en suivant rigoureusement ce protocole opératoire, mais comme nous disposions d'un électrophotomètre MEUNIER [115 bis], nous avons choisi cet appareil de mesure plus précis que l'analyscomètre JOUAN.

Malheureusement, nous avons constaté que la reproductibilité des résultats était de courte durée, ce temps étant d'autant plus

bref que la concentration en sélénium était plus grande ainsi que le montre le tableau LXXIX suivant.

TABLEAU LXXIX

mg Se	Divisions du tambour après t minutes			
	t = 5	t = 10	t = 15	t = 20
0,8	100	100	94	91
0,7	92	87	86	85
0,6	88	86	83	—
0,5	75	70-76	73	—
0,4	76	76	74	70
0,3	63	58	63	61
0,1	28	29	28	29

Dans ce tableau, nous avons pris comme origine des temps le moment où l'on retire le tube du thermostat. Le nombre de divisions du tambour indiqué est celui qui permet de ramener le spot au zéro.

Entre deux mesures consécutives indiquées ici nous en avons fait généralement quatre autres. Les valeurs obtenues sont comprises entre celles qui figurent ici. Dans la colonne correspondant à 0,5 mg de Se pour un temps $t=10$ nous avons inscrit deux nombres. Le second plus fort que le premier a été obtenu après avoir agité la cuve de mesure, remettant ainsi en suspension les particules de sélénium. Pour obvier à cette chute des particules, nous avons fait les déterminations non plus en lumière horizontale mais en lumière verticale à l'aide d'une cuve « DJOURNEL » préconisée à cet effet.

Dans ce cas, nous avons adopté l'écran 72 qui nous a donné la meilleure sensibilité au cours de mesures préliminaires.

Nous donnons dans le tableau LXXX ci-après les résultats de nos mesures.

L'origine des temps est toujours le moment où l'on retire les tubes du thermostat.

TABLEAU LXXX

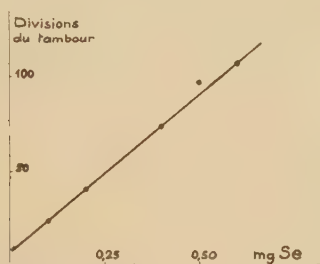
Stabilité de la suspension de sélénium en fonction du temps t.

(Examen en lumière verticale)

mg Se	Divisions du tambour après t minutes.					
	t = 5	t = 10	t = 15	t = 20	t = 25	t = 30
0,9	146	134	128	123	121	—
0,6	113	106	107	—	—	—
0,5	96	97	97	—	—	—
0,4	76	70	75	70	—	—
0,2	42	42	38	40	40	—
0,1	24	24	27	24	23	26

D'après le tableau ci-dessus, nous voyons que jusqu'à 0,5 mg de sélénium, les valeurs trouvées restent constantes pendant une vingtaine de minutes, tandis qu'elles s'abaissent plus rapidement pour des teneurs plus élevées en sélénium.

Sur le graphique XXXIX ci-après où nous représentons le nombre de déviations du tambour en fonction du poids de sélénium, nous voyons que les divers points (à l'exception de celui correspondant à 0,9 mg de sélénium) se situent sur une droite d'équation $y = 167 x + 7$ vérifiant ainsi la loi de Lambert-Bert.



GRAPHIQUE XXXIX

Dosage électrophotométrique du sélénium (courbe d'étalonnage).

En conclusion, nous adoptons cette méthode quoique la reproductibilité des résultats soit de très courte durée.

— Application au dosage du sélénium dans les solutions sur-nageantes de sélénates basiques de cuivre.

Le dosage du sélénium a été fait par la méthode colorimétrique ci-dessus exposée. Pour chaque solution nous avons en général fait quatre lectures. Nous avons retrouvé les mêmes valeurs à une division près d'où une erreur moyenne de 3 % sur la concentration molaire.

Tous les dosages relatifs à une solution initiale donnée ont été effectués dans la même demi-journée, car nous avons constaté que la droite étalon n'était pas toujours superposable mais se déplaçait parallèlement à elle-même au cours du temps.

Les solutions étudiées étaient respectivement $5 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 . Etant donné le faible volume relatif de NaOH N nécessaire, une correction de dilution des résultats était inutile.

4° Solution $5 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

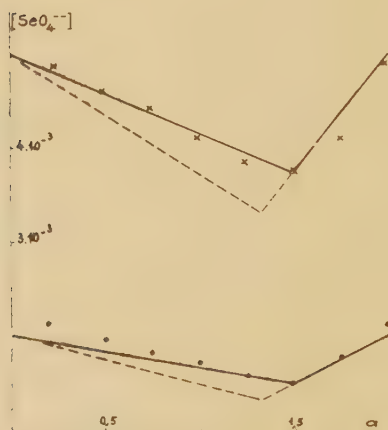
Le vieillissement de la solution en présence du précipité a duré huit jours. Les solutions filtrées à l'abri de l'air atmosphérique ont été conservées en flacons bouchés à l'émeri et paraffinés pendant quatre jours. Le dosage du sélénium a été effectué sur 1 ml de filtrat, les résultats obtenus sont consignés sur le tableau LXXXI et le graphique XL, suivants.

TABLeAU LXXXI

$\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ M + NaOH

Concentration en $[\text{SeO}_4^{--}]$ de la solution surnageante en fonction de la quantité d'alcali ajoutée.

a	$[\text{SeO}_4^{--}]$
0	$5,37 \cdot 10^{-3}$
0,25	4,87
0,50	4,62
0,75	4,43
1,00	4,12
1,25	3,86
1,50	3,76
1,75	4,12
2,00	4,93



GRAPHIQUE XL

Concentration, en fonction de a, des ions séléniate dans la solution surnageante.

× $m = 5 \cdot 10^{-3}$
 . $m = 2 \cdot 10^{-3}$

5° Solution $2 \cdot 10^{-3}$ M en CuSeO_4 .

Nous avons laissé précipité et solution en contact pendant 9 jours. Le dosage du sélénium dans la solution a été effectué 48 jours après la filtration sur une prise d'essai de 2 ml. Nous avons opéré dans les mêmes conditions qu'en solution $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Les valeurs expérimentales figurent dans le tableau LXXXII et sur le graphique XL, page 188.

TABLEAU LXXXII

$\text{CuSeO}_4 \quad 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{NaOH}$

Concentration en $[\text{SeO}_4^{--}]$ de la solution surnageante
en fonction de la quantité d'alcali ajoutée.

a	$[\text{SeO}_4^{--}]$
0	$2,34 \cdot 10^{-3}$
0,25	2,15
0,50	1,98
0,75	1,84
1,00	1,76
1,25	1,58
1,50	1,52
1,75	1,77
2,00	2,15

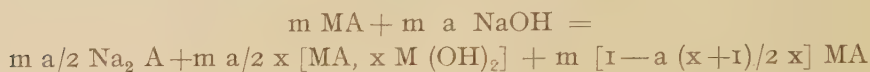
Comme nous l'avions fait en solution concentrée nous avons tracé sur le graphique XXXVIII les droites théoriques donnant la concentration de l'anion dans la solution surnageante en fonction de $a = \text{moles NaOH} / \text{moles CuSeO}_4$ en supposant qu'il se forme :

- soit un sel dibasique (droite en traits discontinus),
- soit un sel tribasique (droite en traits continus).

Les points expérimentaux se placent bien aux deux concentrations étudiées sur la droite correspondant au sel tribasique. L'analyse de l'anion en solution surnageante confirme ici les résultats obtenus par conductimétrie et potentiométrie.

C — Concentration en ion Cu^{++} dans la solution surnageante.

L'équation de la réaction résultant de l'action d'un alcali sur un sel neutre (réaction (I), p. 110), que nous rappelons ici dans le cas particulier où l'anion est divalent :



permet de connaître la concentration en cations M^{++} à une époque donnée du titrage.

Cette valeur $[\text{M}^{++}] = m [1 - a (x+1)/2 x]$ (9) montre que, pour un sel basique donné, $[\text{M}^{++}]$ est une fonction linéaire de a qui s'annule lorsque la précipitation du premier sel basique formé est complète, c'est-à-dire pour $a = 2 x / (x+1)$.

Afin de voir si la relation (9) s'appliquait au sel étudié nous avons recherché et éventuellement dosé le cuivre dans les solutions surnageantes utilisées pour la plupart dans la détermination de l'ion SeO_4^{--} .

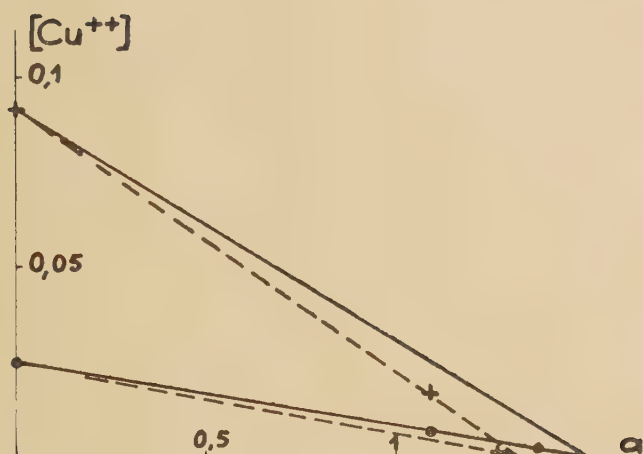
En solution concentrée ($9,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $2,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), nous avons dosé le cuivre par électrolyse tandis qu'en solution diluée ($1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) nous avons réalisé un dosage colorimétrique en présence d'ammoniaque avec un électrophotomètre MEUNIER [115 bis] comme appareil de mesure. Étant donné le but poursuivi, cette méthode colorimétrique simple et rapide nous a paru d'une précision suffisante.

Les résultats obtenus sont indiqués en fonction de a dans le tableau LXXXIII et les graphiques XLI et LXII ci-après.

TABLEAU LXXXIII

Concentration en $[\text{Cu}^{++}]$ de la solution surnageante en fonction de la quantité d'alcali ajoutée pour différentes dilutions.

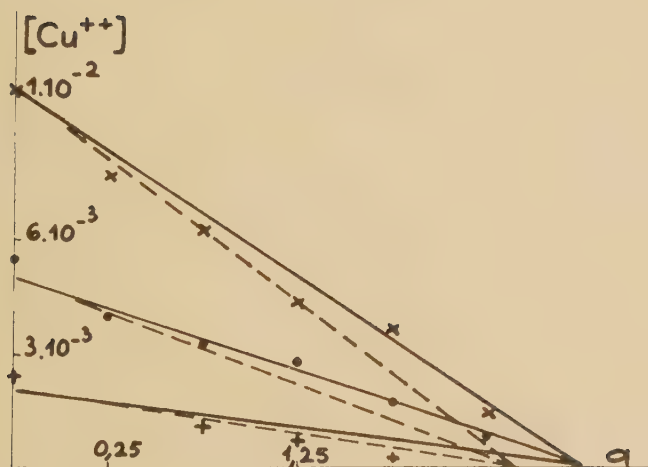
a	Concentration en $[\text{Cu}^{++}]$				
0,00	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
0,25	—	—	$7,56 \cdot 10^{-3}$	3,88	1,00
0,50	—	—	6,30	3,20	1,00
0,75	—	—	4,36	2,82	$6,3 \cdot 10^{-4}$
1,00	—	—	3,72	1,62	1,9
1,09	1,58	$5,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
1,25	—	—	1,45	$8,0 \cdot 10^{-4}$	néant
1,32	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,0	—	—	—
1,44	$5 \cdot 10^{-4}$	1,6	—	—	—
1,50	—	néant	$3,2 \cdot 10^{-4}$	néant	—
1,59	néant	»	—	»	—
1,75	»	»	néant	»	—
2,00	»	»	»	»	—



GRAPHIQUE XLI

Concentration, en fonction de a , des ions cuivre dans la solution surnageante.

$$\begin{aligned} + & m = 9,2 \cdot 10^{-2} \\ \cdot & m = 2,45 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$



GRAPHIQUE XLII

Concentration, en fonction de a , des ions cuivre dans la solution surnageante.

$$\begin{aligned} \times & m = 1 \cdot 10^{-2} \\ \cdot & m = 5 \cdot 10^{-3} \\ + & m = 2 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Comme pour l'ion SeO_4^{--} nous avons tracé sur ces graphiques les droites théoriques donnant Cu^{++} en fonction de a d'après la relation (1) à savoir $M^{++} = m [1 - a (x+1) / 2 x]$ dans les deux cas ci-après :

- $x = 2$ sel dibasique (droite en traits discontinus),
- $x = 3$ sel tribasique (droite en traits continus).

L'examen des graphiques XI,I et XI,II permet les remarques suivantes :

— Solution $9,2 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4 .

Le cuivre disparaît pour $a = 1,333$, les points expérimentaux se situent sur la droite théorique correspondant au sel dibasique.

— Solutions $2,45 \cdot 10^{-2}$ M, $1 \cdot 10^{-2}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec la formation d'un sel tribasique.

— Solution $2 \cdot 10^{-3}$ M.

La précision de la méthode employée, étant données les faibles quantités de cuivre mises en jeu, est insuffisante pour pouvoir déterminer si le sel formé est di ou tribasique.

En conclusion, les variations des concentrations de l'anion SeO_4^{--} et du cation Cu^{++} dans la solution surnageante sont concordantes : la concentration minima en $[\text{SeO}_4^{--}]$ correspond à la disparition de $[\text{Cu}^{++}]$.

Par cette méthode, on peut déceler la formation d'un sel dibasique en solution de concentration supérieure ou égale à $9,2 \cdot 10^{-2}$ mole de CuSeO_4 par litre et celle d'un sel tribasique en solution de concentration inférieure ou égale à $2,45 \cdot 10^{-2}$ mole de CuSeO_4 par litre.

CHAPITRE HUITIÈME

ANALYSE DES PRÉCIPITÉS

L'étude des séléniates basiques de cuivre par les méthodes précédemment envisagées (potentiométrie, conductimétrie, concentrations en ions SeO_4^{--} et Cu^{++} de la solution surnageante) nous a paru devoir être complétée par l'analyse du cuivre et du sélénium contenu dans le précipité.

La formule générale de ces sels étant $\text{CuSeO}_4 \cdot x \text{ Cu}(\text{OH})_2$, la connaissance du rapport $[\text{Cu}^{++}] / [\text{SeO}_4^{--}] = x + 1$ nous permet en effet de déterminer l'indice de basicité x du sel formé.

Le rapport $[\text{Cu}^{++}] / [\text{SeO}_4^{--}]$ a été établi de deux façons : soit directement en dosant $[\text{Cu}^{++}]$ et $[\text{SeO}_4^{--}]$ dans le précipité, soit indirectement par leur détermination dans la solution surnageante.

Les analyses ont été faites sur les solutions et précipités examinés au chapitre VII.

Après un contact d'une quinzaine d'heures avec la solution, les précipités ont été filtrés sur creuset en verre fritté et lavés par trois fois avec quelques ml d'eau distillée. La troisième eau de lavage était incolore.

Le cuivre et le sélénium ont été dosés sur la même prise d'essai respectivement par électrolyse et sous forme de sélénium élémentaire selon les techniques déjà décrites (Première Partie, chapitre I).

Les résultats concernant les solutions surnageantes déjà exposés dans les tableaux LXXIV, LXXVI, LXXVIII et LXXXI du chapitre VII et les valeurs trouvées pour les précipités figurent dans les tableaux LXXXIV et LXXXV ci-après.

TABLEAU LXXXIV

Rapport ion Cu^{++} / ion SeO_4^{--} dans le précipité d'après l'analyse de la solution surnageante.						
m initial	a	Concentration en Cu^{++}		Concentration en SeO_4^{--}		Rapport ion Cu^{++} ion SeO_4^{--}
		filtrat	précipité	filtrat	précipité	dans précipité
0,1320	1,27	0,001	0,131	0,084	0,048	2,7
	1,37	0,000	0,132	0,090	0,042	3,1
	1,44	0,000	0,132	0,094	0,038	3,4
	1,53	0,000	0,132	0,103	0,029	4,6
	1,59	0,000	0,132	0,104	0,028	4,7
0,0920	1,09	0,016	0,076	0,064	0,028	2,7
	1,32	0,001	0,091	0,060	0,032	2,8
	1,44	0,001	0,091	0,064	0,028	3,3
	1,59	0,000	0,092	0,072	0,020	4,6
	1,68	0,000	0,092	0,073	0,019	4,8
0,0245	1,09	0,005	0,0195	0,0192	0,0053	3,7
	1,33	0,002	0,0225	0,0185	0,0055	4,1
	1,44	0,001	0,0235	0,0186	0,0059	4,0
	1,49	0,000	0,0245	0,0182	0,0063	3,9
	1,58	0,000	0,0245	0,0193	0,0052	4,7
0,005	0,50	0,0032	0,0018	0,0046	0,0004	4,5
	0,75	0,0028	0,0022	0,0044	0,0006	3,7
	1,00	0,0016	0,0034	0,0041	0,0009	3,8
	1,25	0,0008	0,0042	0,0039	0,0011	3,5
	1,50	0,0000	0,0050	0,0038	0,0012	4,2

TABLEAU LXXXV

Rapport ion Cu^{++} / ion SeO_4^{--} dans le précipité d'après son analyse.

m initial	a	Concentration en Cu^{++} rapportée à 100 g de prise essai humide		Concentration en SeO_4^{--} rapportée à 100 g de prise essai humide		Rapport ion Cu^{++} /ion SeO_4^{--}
0,132	1,09	0,704		0,224		3,2
	1,27	0,691		0,245		2,7
	1,37	0,671		0,224		3,0
	1,44	0,238		0,073		3,3*
0,092	1,09	0,705		0,219		3,2
	1,32	0,382		0,135		2,8
	1,44	0,742		0,244		3,0
	1,44	0,405		0,120		3,4*
0,0245	1,09	0,751		0,211		3,6
	1,33	0,696		0,193		3,6
	1,44	0,783		0,185		4,2
	1,49	0,274		0,068		4,0

* Les analyses ont été faites sur des précipités non lavés.

Pour comparer les résultats figurés dans le tableau LXXXIV et LXXXV, nous les avons rassemblés dans le tableau LXXXVI ci-après.

TABLEAU LXXXVI

Rapport ion Cu^{++} / ion SeO_4^{--} d'après son analyse et celle du filtrat.

m initial	a	rapport ion Cu^{++} /ion SeO_4^{--} filtrat	d'après précipité
0,132	1,09	—	3,2
	1,27	2,7	2,7
	1,37	3,1	3,0
	1,44	3,4	3,3*
	1,53	4,6	—
	1,59	4,7	—
0,092	1,09	2,7	3,2
	1,32	2,8	2,8
	1,44	3,3	3,0 - 3,4*
	1,59	4,6	—
	1,68	4,8	—
0,0245	1,09	3,7	3,6
	1,33	4,1	3,6
	1,44	4,0	4,2
	1,49	3,9	4,0
	1,58	4,7	—
0,005	0,50	4,5	—
	0,75	3,7	—
	1,00	3,8	—
	1,25	3,5	—
	1,50	4,2	—

* Les analyses ont été faites sur les précipités non lavés.

Le tableau LXXXVI montre que les deux séries de mesures concernant les proportions relatives de cuivre et de sélénium dans le précipité sont en bon accord.

Il indique en outre que le premier sel basique formé en solution concentrée ($1,32 \cdot 10^{-1}$ M et $9,2 \cdot 10^{-2}$ M en CuSeO_4) est le sel dibasique tandis qu'en solution diluée ($2,45 \cdot 10^{-1}$ M et $5 \cdot 10^{-3}$ M) en CuSeO_4 on ne décèle que le sel tribasique.

Ces sels ne sont pas stables lorsque l'alcalinité augmente de telle sorte que le rapport $a = \text{mole NaOH} / \text{mole CuSeO}_4$ dépasse 1,50, car pour ces valeurs de a le précipité devient noir et se transforme en oxyde de cuivre. C'est pourquoi nous ne l'avons pas analysé ; d'ail-

leurs son analyse indirecte par l'intermédiaire de celle du filtrat montre que le rapport ion Cu^{++} / ion SeO_4^{--} devient supérieur à 4.

L'analyse des précipités confirme pour les solutions concentrées et très diluées les résultats donnés par d'autres méthodes, conductimétrie, potentiométrie, à savoir la formation d'un sel dibasique dans le premier cas et d'un sel tribasique dans le second.

En solution moyennement diluée voisine de $2,5 \cdot 10^{-2}$ M, les résultats ne sont pas aussi convergents. La conductimétrie permet en effet de déceler un sel dibasique tandis que pour les autres méthodes envisagées seul le sel tribasique se manifeste.

TROISIÈME PARTIE

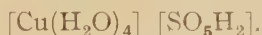
Étude comparative du séléniate de cuivre
et du sulfate de cuivre
par thermogravimétrie et spectrographie
d'absorption infrarouge

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS — TECHNIQUES EMPLOYÉES

Constatant qu'un certain nombre de sels présentant plusieurs molécules d'eau d'hydratation ne perdaient pas toute leur eau de cristallisation à 100°, mais que la dernière notamment ne s'échappait qu'à température plus élevée, LENDORMY [116] a étudié par thermogravimétrie et spectrophotométrie infrarouge les sulfates monohydratés de certains métaux bivalents dont le cuivre. L'auteur en a conclu que les sulfates considérés n'étaient pas des sels de l'acide sulfurique H_2SO_4 mais de l'acide mésosulfurique H_4SO_5 .

DUVAL et LECOMTE [117], étudiant au moyen des spectres d'absorption infrarouge la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté, ont montré que sur les cinq molécules d'eau du cristal, quatre étaient liées au cuivre et une au soufre sous la forme :



Poursuivant notre étude comparative du séléniate de cuivre avec le sulfate de cuivre, nous avons examiné par spectrographie d'absorption infrarouge les différents sels obtenus par pyrolyse du séléniate de cuivre pentahydraté.

Nous envisageons dans ce premier chapitre les techniques employées.

Le second est consacré aux résultats donnés par thermolyse du séléniate de cuivre pentahydraté, tandis que le troisième a trait aux spectres d'absorption infrarouges de ce sel et de ceux obtenus par thermolyse.

1 — Préparation du séléniate de cuivre pentahydraté.

Ce sel a été préparé par action de l'acide sélénique sur l'oxyde de cuivre en excès. Les cristaux de pentahydrate obtenus ont été recristallisés deux fois dans l'eau distillée. Le mode opératoire suivi est indiqué dans la Première Partie de ce travail, page 16.

2 — Thermogravimétrie.

Nous avons utilisé (*) pour cette étude une thermobalance de CHEVENARD à enregistrement graphique de type désormais classique [118].

Une prise d'essai de l'ordre de 300 mg de substance étant chauffée à une vitesse de 300°/heure, le poids se trouve porté en ordonnée sur le papier d'enregistrement et la température en abscisse. Un palier sur la courbe, parallèle à l'axe des abscisses, indique que le corps garde un poids constant pendant un certain intervalle de température. Les accidents de la courbe permettent souvent de distinguer les différents hydrates formés.

3 — Spectrographie d'absorption infrarouge.

Nous avons utilisé des spectrographes automatiques PERKIN-ELMER modèle 12 C à simple faisceau et modèle 21 à double faisceau équipés de prismes différents : l'un en bromure de césium pour la région de 300 à 600 cm^{-1} , le second en chlorure de sodium entre 600 et 2000 cm^{-1} , et le troisième en fluorure de lithium pour l'intervalle 2000-4000 cm^{-1} .

Les sels étudiés ont été finement broyés à l'état de poudre et étalés sur une lamelle recouverte d'une deuxième lamelle. Pour obtenir une couche homogène, nous avons souvent mélangé la substance à de la vaseline ou à de l'hexachlorobutadiène. Les cuves des sels hygroscopiques ont été préparées dans un caisson hermétique, à l'abri de l'humidité de l'air.

(*) Cette étude thermogravimétrique ainsi que la spectrographie d'absorption infrarouge ont été faites au Laboratoire de Micro-analyse de M. le Professeur Clément DUVAL, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

CHAPITRE II

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU SÉLÉNIATE DE CUIVRE ET COMPARAISON AVEC LE SULFATE CORRESPONDANT

I — Etude bibliographique.

L'étude de la décomposition thermique du séléniate de cuivre a été entreprise par quelques chercheurs.

Citons d'abord DENNIS et KOHLER [119] qui ont obtenu le monohydrate et le sel anhydre par déshydratation du pentahydrate, en opérant respectivement à 102° et à 235°. Ces auteurs signalent encore l'existence d'un trihydrate en traitant le pentahydrate par de l'acétone sous reflux pendant 10 heures.

MACALPINE et SAYCE [10] ont confirmé ces résultats mais ils ont en outre obtenu une déshydratation plus poussée en renouvelant l'acétone.

Le monohydrate a été également préparé par METZNER [34] par déshydratation du pentahydrate à 100° par de l'air sec. De plus, en ajoutant une certaine quantité d'acide sélénique au pentahydrate cet auteur a obtenu une poudre blanche de formule $\text{CuO}, \text{SeO}_3, 2\text{OH}_2$.

KLEIN [24] a également étudié le pentahydrate jusqu'à 300° environ.

L'appareil utilisé par cet auteur comprend une petite nacelle accrochée à l'un des plateaux d'une balance. On opère sur 1 g de substance environ. La température du four dans lequel on place la

nacelle croît linéairement grâce à un dispositif simple : la tige du régulateur est entraînée par un fil s'enroulant sur une poulie fixée à l'axe principal d'un mouvement d'horlogerie.

« Les vitesses de chauffe sont faibles : de 10 à 25° par heure. Un courant d'air d'humidité constante circule dans le four. On suit le départ d'eau en faisant des pesées régulièrement espacées. »

La courbe poids-température obtenue par cet auteur présente trois paliers correspondant respectivement au pentahydrate, au monohydrate et au sel anhydre.

La pyrolyse du séléniate de cuivre a été réalisée par GENOIS ([36], pages 37 à 42 et 58) à température constante.

Une chambre à pyrolyse contenant le séléniate anhydre était reliée à une troupe à chute de mercure et à un manomètre et introduite dans un four porté à une température constante. Le volume de gaz dégagé était mesuré en fonction du temps et analysé ainsi que les résidus demeurant dans la chambre à pyrolyse. Le four a été porté successivement à 300, 400, 500 et 600 °C. Dans tous les cas envisagés le gaz n'était constitué que par l'oxygène, tandis que de fines aiguilles d'anhydride sélénieux se formaient dans les parties froides de la chambre de pyrolyse situées à l'extérieur du four.

Dans le tableau ci-après nous reproduisons les résultats de GENOIS.

TABLEAU LXXXVII

Après pyrolyse :	Température de pyrolyse			
	300°	400°	500°	600°
Séléniate ($\text{CuSeO}_4=206,5$) ...	1,35 %			
SeO_2 sublimé ($\text{SeO}_2=111$) ...	41 %	62,6 %	93,2 %	98,8 %
SeO_2 non sublimé	55 %			
Sélénite ($\text{CuSeO}_3=190,5$) ...	41,8 %	34,8 %	6,7 %	0 %
Oxyde ($\text{CuO}=79,5$)	54 %	63,4 %	91 %	96,6 %

Les valeurs inscrites ci-dessus représentent le rapport centésimal entre le nombre de molécules grammes de la substance envisagée et le nombre de molécules grammes de séléniate mis en œuvre.

D'après ce tableau, nous voyons que dans les conditions expérimentales précitées tout le séléniate est décomposé à partir de 400° et transformé en oxygène, anhydride sélénieux, sélénite de cuivre et oxyde de cuivre.

Plus récemment, MALARD [120] a entrepris l'étude de la déshydratation puis de la décomposition du séléniate de cuivre pentahydraté par thermogravimétrie à l'air ambiant.

Une thermobalance classique type CHEVENARD-JOUMMIER a été utilisée. La prise d'essai est de l'ordre de 0,5 g et la vitesse de chauffe de 150°/h.

La courbe thermogravimétrique donnée par cet auteur présente des paliers très nets pour le monohydrate, le sel anhydre et l'oxyde de cuivre. Des accidents sur la courbe semblent révéler l'existence du sélénite CuSeO_3 et du composé $\text{CuSeO}_3, \text{CuO}$.

L'étude thermogravimétrique de $\text{CuSeO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ effectuée par SELIVANOVA [121] indique la formation de $\text{CuSeO}_4, 3\text{OH}_2$, $\text{CuSeO}_4, \text{OH}_2$ et CuSeO_4 . La réduction du sélénium hexavalent en tétravalent avec départ d'oxygène commence vers 450°. A 500° cependant le résidu contient encore 18,47 % de sélénium hexavalent.

A cette température la spectrométrie par diffraction aux rayons X n'a pas permis de mettre en évidence un composé défini. Le produit obtenu est probablement un mélange contenant notamment des séléniates basiques de cuivre. Par contre le spectre du produit obtenu à 600° est celui du sélénite basique $\text{CuO}, \text{CuSeO}_3$, formule vérifiée par analyse chimique.

Les expériences de SELIVANOVA, compte tenu de quelques différences imputables aux allures variables du chauffage, confirment donc les résultats antérieurs de GENOIS, notamment la libération d'oxygène au cours de la pyrolyse.

II — Etude expérimentale personnelle.

Le séléniate de cuivre pentahydraté a donné la courbe de thermolyse ci-jointe par chauffage linéaire à 300°/heure (*).

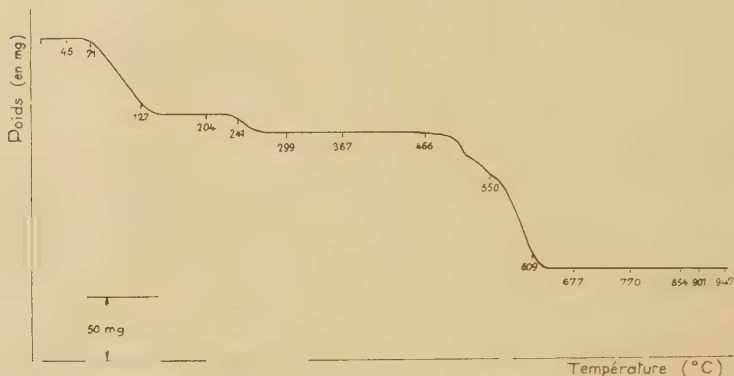
La prise d'essai initiale était de 252,79 mg et le poids final de 67,93 mg. Cette courbe (graphique XI,III) présente quatre paliers. Le premier qui s'étend jusqu'à 63° correspond sensiblement au pentahydrate. Le sel perd rapidement du poids et l'on obtient le palier du monohydrate entre 147 et 228°. Le palier du séléniate anhydre apparaît à 268° et se maintient jusqu'à 429°.

En élevant encore la température, le séléniate se décompose ; la courbe présente deux accidents, l'un vers 516° l'autre vers 550° et l'on atteint le palier de l'oxyde de cuivre aux environs de 631°.

L'examen de cette courbe nous permet les remarques ci-après.

La courbe ci-jointe établie sur un produit préparé par nos soins figure dans l'ouvrage *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, par Clément DUVAL, Elsevier Publishing Compagny, 2^e édition, Amsterdam 1963, page 80.

Le pentahydrate dont nous sommes partie était légèrement effleuré car la distance entre les deux premiers paliers (30 mm) n'est que quatre fois celle qui sépare le deuxième du troisième (8 mm). DOLIQUE [122] a constaté une efflorescence du même ordre en chauffant, pendant 48 heures à 110-112°, $\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$. Ce sel « ne perd que 23,05 % de son poids et non 24,23 % comme l'exigerait la formation de sel monohydraté ».



GRAPHIQUE XLIII

Courbe de thermolyse du séléniate de cuivre pentahydraté.

Si nous appelons taux d'efflorescence la différence entre le poids théorique et le poids réel rapporté à 100 g de poids théorique, nous avons ici un taux d'efflorescence du séléniate de cuivre pentahydraté égal à 1,52 %.

La courbe de thermolyse de $\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$ présente aux environs de 490° et de 550° deux accidents que nous tentons d'expliquer.

a) Accident situé vers 490°.

DUVAL [123] pense qu'il se forme en ce point un séléniate basique comparable au sulfate $\text{CuO}, \text{Cu SO}_4$ qui apparaît au cours de la pyrolyse de Cu SO_4 [123]. Mais la formule du séléniate basique correspondant à ce point est $\text{CuO}, 4 \text{ Cu SeO}_4$.

Dans une seconde hypothèse, nous avons supposé comme l'a déjà signalé DOLIQUE [122] que le séléniate neutre perd dans un premier temps son oxygène en donnant le sélénite CuSeO_3 . Mais le point correspondant à ce sel se trouve légèrement au-dessus de cet accident.

Cependant cette hypothèse nous semble assez plausible parce qu'elle est en accord avec les travaux de GENOIS [36] cités page 202 concernant la pyrolyse du séléniate de cuivre.

SELIVANOVA [121] observe également vers 500° un dégagement d'oxygène mais par diffractométrie aux rayons X il ne retrouve ni les raies caractéristiques du séléniate neutre ni celles du sélénite neutre.

b) Accident situé vers 550° .

Cette courbe présente également un accident vers 550° ; dans l'hypothèse où ce point correspondrait à un séléniate basique ce sel aurait la formule $\text{CuO}, 2 \text{ CuSeO}_4$.

Mais ne s'agit-il pas plutôt d'un sélénite basique comme le suggère MALARD [120] qui a également obtenu une courbe thermogravimétrique présentant deux accidents, l'un vers 480 et l'autre vers 560° ? Ces points pourraient révéler, selon cet auteur, l'existence du sélénite CuSeO_3 et du composé $\text{CuO}, \text{CuSeO}_3$.

SELIVANOVA a confirmé l'existence de ce composé basique à 600° par diffractométrie aux rayons X et analyse chimique.

D'après notre graphique la formule du sélénite basique formé aux environs de 550° serait soit $\text{CuO}, 3 \text{ Cu SeO}_3$, soit $\text{CuO}, 4 \text{ CuSeO}_3$, tandis que le point correspondant à $\text{CuO}, \text{CuSeO}_3$ se situerait plus bas sur la courbe de thermolyse.

En conclusion, nous ne pouvons rien affirmer quant à la signification des deux accidents observés vers 480 et 550° . Une étude thermogravimétrique à une vitesse de chauffage plus faible permettant la réalisation des équilibres véritables nous éclairerait peut-être à ce sujet.

III — Etude comparative des divers travaux et discussion.

Dans le tableau ci-après, nous avons résumé les résultats trouvés dans la littérature concernant les hydrates et sel basiques obtenus à partir du séléniate de cuivre pentahydraté ainsi que leurs domaines de stabilité.

Le tableau ci-après montre que, si certains composés ont été obtenus aisément par divers auteurs (pentahydrate, monohydrate, sel anhydre), il en est d'autres qui n'apparaissent que dans telles ou telles conditions expérimentales (trihydrate, sels basiques). En outre, les domaines de stabilité d'un sel donné peuvent varier avec les auteurs. Cette divergence ne nous surprend pas car plusieurs auteurs ont signalé l'influence des conditions expérimentales sur les résultats donnés par l'analyse thermogravimétrique.

TABLEAU LXXXVIII

Résumé synoptique des travaux
concernant les séléniates hydratés et basiques de cuivre

	Formules trouvées	Domaines de stabilité (Température de formation ou zones de stabilité)	Méthode employée
DENNIS et KÖHLER [119]	$\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$		
MACALPINE et SAYCE [10]	$\text{CuSeO}_4, 3 \text{ OH}_2$ CuSeO_4	102 235	acétone sous reflux
METZNER [34]	$\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$ $\text{CuSeO}_4, 2 \text{ OH}_2$ $\text{CuSeO}_4, \text{ OH}_2$	100	acide sélénique + pentahydrate
KLEIN [24]	$\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$ $\text{CuSeO}_4, \text{ OH}_2$ CuSeO_4	100-175 250	thermogravimétrie chauffage linéaire 10 à 25°/heure
GENOIS [36]	$\text{CuSeO}_3 + \text{OCu}$	400	pyrolyse à température constante
MALARD [120]	$\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$ $\text{CuSeO}_4, \text{ OH}_2$ CuSeO_4 CuSeO_3 $\text{CuO}, \text{CuSeO}_3$ CuO	< 80 150-220 265-420 480 vers 560 > 700	thermogravimétrie chauffage linéaire 150°/heure.
SELINANOVA [121]	$\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$ $\text{CuSeO}_4, 3 \text{ OH}_2$ $\text{CuSeO}_4, \text{ OH}_2$ CuSeO_4 $\text{CuO}, \text{CuSeO}_3$ CuO	85 130 250 600 665	thermogravimétrie
Résultats personnels	$\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$ $\text{CuSeO}_4, \text{ OH}_2$ CuSeO_4 CuSeO_3 sel basique ? CuO	< 60 140-204 265-435 490 550 > 630	thermogravimétrie chauffage linéaire 300°/heure.

Parmi les travaux les plus récents, citons notamment l'ouvrage de DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric Analysis* [123]. Dans un chapitre consacré aux précautions à prendre dans l'emploi des thermobalances, l'auteur souligne l'importance des dix facteurs ci-après :

nature de la thermobalance,
couple thermoélectrique,
nature de la substance chauffée,
poids de substance,
vitesse de chauffage,
nature de l'atmosphère ambiante,
vitesse de courant gazeux,
nature et forme du creuset,
finesse du trait de la courbe,
nature et pesée du résidu.

PANNETIER, GUENOT et MANOLI [124] ont également étudié dans le cas simple des équilibres monovariants, l'influence de divers facteurs sur la formation de composés intermédiaires au cours de l'étude thermogravimétrique à température ascendante.

Ils ont d'abord souligné l'importance du facteur thermodynamique. Il est en effet nécessaire de travailler sous une pression déterminée du gaz ou de la vapeur émis lors de la décomposition, l'existence de composés dans un intervalle de température donné, et notamment la valeur du seuil de décomposition, étant sous la dépendance de ce facteur. Une bonne séparation entre deux composés successifs n'est cependant possible que si la première réaction est terminée à la température à laquelle s'amorce la suivante.

L'influence des facteurs physiques de diffusion concernant les transferts de masse et de chaleur est également à considérer soit qu'il s'agisse :

(a) de diffusion externe dans le cas où l'on n'opère pas au sein d'une atmosphère exclusivement de même nature que celle du gaz produit par la réaction : le gaz émis diffusant dans cette atmosphère élève alors localement sa pression partielle au-dessus de la nacelle, modifiant ainsi les conditions de la décomposition ;

(b) de diffusion interne due à la diminution de la vitesse de sortie des gaz lorsqu'on opère avec des couches de produits trop épaisses.

Il y a également lieu d'envisager la cinétique de la réaction qui peut comporter trois périodes : induction, germination et propagation, chacune d'entre elles pouvant avoir une importance plus ou moins grande ou disparaître complètement.

TABLÉAU LXXXIX

Formules et intervalles de stabilité thermique pour les composés
obtenus par pyrolyse des sulfates et séléniates de cuivre pentahydratés (Températures en °C)

	X = S			X = Se		
	MALARD [120]	DUVAL [123]	PANNETIER [124]	MALARD [120]	SILIVANOVA [121]	DUVAL et GALEN [123]
$\text{CuXO}_4, 5 \text{ OH}_2$	<80	<67	<60	<80		<60
$\text{CuXO}_4, 3 \text{ OH}_2$	sel non signalé	sel non signalé	60-90 environ	sel non signalé	85	sel non signalé
$\text{CuXO}_4, \text{OH}_2$	150-220	153-250	110-190 ou 200	150-220	130	147-228
CuXO_4	—650	303-624	dès 220	265-400	250	268-429
$\text{CuO}, \text{CuXO}_4$	sel non signalé	vers 747		sel non signalé	sel non signalé	sel probable *
CuXO_3	sel non signalé	sel non signalé		sel probable entre 500 et 600		sel probable * vers 480
$\text{CuO}, \text{CuXO}_3$	sel probable entre 700 et 800	sel non signalé		sel probable entre 500 et 600	600°	sel probable * vers 550
CuO	> 850	> 910		> 700	> 665	> 631

* Voir discussion, page 209.

Tenant compte des considérations énoncées ci-dessus, les auteurs précités [124] ont étudié la décomposition thermique de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sous diverses pressions de vapeur d'eau et avec des montées linéaires de température différentes. Pour expliquer les divergences observées entre les diverses courbes obtenues, ils ont été amenés à faire intervenir, lors de la décomposition d'un sel hydraté, une phase intermédiaire qui, dès sa formation perd son eau de façon continue, d'abord rapidement, puis lentement. Cette phase tend à disparaître en donnant naissance aux hydrates successifs, mais, suivant la pression et la vitesse de chauffe, il est possible ou non de la détecter.

Quant aux travaux concernant la pyrolyse du sulfate de cuivre pentahydraté, ils sont très nombreux ; nous ne retiendrons que certains des plus récents dans le tableau ci-contre où nous comparons les formules proposées pour les sulfates et les séléniates, ainsi que leurs domaines de stabilité.

Dans le tableau LXXXIX, les vitesses de chauffage linéaires sont de 150 ou de 300°/heure. Les résultats indiqués ont été obtenus à l'air libre à l'exception de ceux de PANNETIER qui correspondent à des tensions de vapeurs d'eau de 8 à 12 mm de mercure.

Ce tableau montre que, dans une première approximation, sans s'astreindre à un protocole opératoire aussi rigoureux que celui indiqué par PANNETIER, le pentahydrate, le monohydrate et le sel anhydre se manifestent dans les deux cas.

Les domaines de stabilité sont sensiblement les mêmes pour le penta et le monohydrate, mais le séléniate anhydre est moins stable que le sulfate et se décompose à température nettement plus basse.

Les accidents de la courbe apparaissent entre 500 et 600° pour le séléniate et entre 700 et 800° pour le sulfate, laissant supposer la formation de sels basiques intermédiaires de formule CuO , CuXO_4 selon les uns CuO , CuXO_3 selon les autres.

La moindre stabilité des composés dérivant du séléniate anhydre se manifeste également jusqu'au stade oxyde de cuivre, les accidents de courbes correspondant aux composés intermédiaires et la formation de cet oxyde apparaissant à température plus basse dans le cas des dérivés du séléniate.

Il n'est pas possible toutefois dans les conditions des expériences relatées ci-dessus d'affirmer que les composés intermédiaires formés sont les sels basiques dérivant du soufre et du sélénium hexavalent ou tétravalent.

Il semble bien, cependant, d'après les travaux de SELIVANOVA [121] que la décomposition thermique du séléniate de cuivre donne naissance à des sélénites (l'état d'oxydation de Se passant de +6 à +4) tandis que celle du sulfate laisse apparaître le sulfate basique de formule Cu O , CuSO_4 (l'état d'oxydation de S demeurant constant).

CHAPITRE III

SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION INFRAROUGE DU SÉLÉNIATE DE CUIVRE.

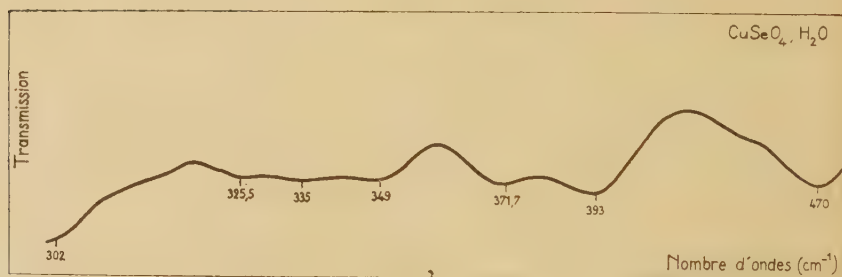
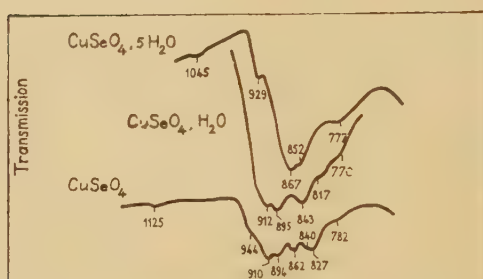
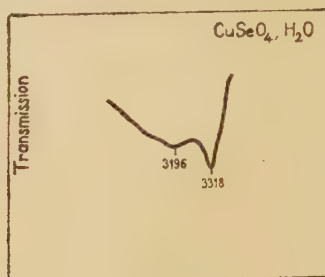
COMPARAISON AVEC LE SULFATE DE CUIVRE.

La spectrophotométrie d'absorption infrarouge donne des renseignements quant à la structure de l'anion, les métaux donnant des cations simples étant transparents dans ce domaine de radiations.

On sait que les anions de structure XY_4 (sulfates, sélénates, perchlorates, orthophosphates...) peuvent être représentés par un tétraèdre dont l'élément X occupe le centre et les éléments Y les sommets. Ce groupement à cinq masses vibrantes présente quatre modes de vibration distincts : une vibration ν_1 de valence symétrique, une vibration ν_2 de déformation symétrique double dégénérée, une vibration ν_3 de valence anti-symétrique triple dégénérée et une vibration ν_4 de déformation antisymétrique triple dégénérée. Théoriquement, seules ces deux dernières sont actives en infrarouge. Mais dans certains cas de couplages et de modifications de symétrie notamment quand il y a plusieurs molécules à la maille, ν_1 et ν_2 peuvent apparaître et d'ailleurs si la symétrie ne reste pas tétraédrique, on peut observer une levée de dégénérescence de sorte que le spectre se complique.

L'étude thermogravimétrique de certains sels hydratés a montré que le départ de toutes les molécules d'eau ne s'effectuait pas à la même température. Nous avons vu en effet dans le chapitre précédent que le séléniate de cuivre pentahydraté et le sulfate corres-

pendant perdaient d'abord quatre molécules d'eau, la cinquième ne s'échappant qu'à température plus élevée.



GRAPHIQUE XLIV

Spectres d'absorption infrarouge des sélénates de cuivre pentahydraté, monohydraté et anhydre.

Par spectrophotométrie infrarouge des sulfates monohydratés de certains métaux bivalents, LENDORMY [116] a montré dans le domaine de 400 à 3300 cm^{-1} qu'il ne s'agissait pas d'eau de cristallisation.

« Cette eau qui se dégage à température appropriée n'existe donc pas dans l'hydrate ; elle se forme au cours d'une réaction à l'état solide entre groupements OH décelés par spectrophotométrie infrarouge (analyse qualitative) ; du fait que ces sulfates ne présentent pas de réaction alcaline, ces groupes sont nécessairement dissimulés et fixés à l'atome de soufre. » L'auteur conclut que les sulfates considérés ne sont pas des sels de l'acide sulfurique H_2SO_4 comme on l'admettait jusqu'ici, mais des sels d'un acide voisin parfaitement isolé depuis longtemps, l'acide mésosulfurique H_4SC_5 .

La spectrophotométrie infrarouge du séléniate de cuivre pentahydraté à l'état de poudre a été entreprise par MILLER et coll. dans les régions accessibles avec des optiques en chlorure de sodium [125] et en bromure de césium [126].

DUVAL et LECOMTE [127] ont examiné entre 220 et 3500 cm^{-1} les spectres d'absorption à l'état de poudre de onze séléniates métalliques (le séléniate de cuivre déjà étudié par ailleurs n'y figure pas [125] et [126]). Les résultats conduisent ces auteurs à adopter pour l'ion SeO_4^{--} une structure tétraédrique régulière en admettant la présence d'une petite proportion de séléniates acides.

Dans la région accessible avec une optique en chlorure de sodium (600 à 2000 cm^{-1}) nous avons examiné trois séléniates de cuivre : le pentahydrate, le monohydrate et le sel anhydre.

Nous avons également obtenu les spectres du séléniate monohydraté dans les régions 300 à 600 cm^{-1} et 2000 à 4000 cm^{-1} en utilisant respectivement des prismes en bromure de césium et en fluorure de lithium. Dans le tableau ci-après nous avons reporté les nombres d'onde des bandes d'absorption relevées sur les spectres enregistrés par nous et par MILLER et coll. [125] [126].

Le tableau XC montre une assez bonne concordance entre nos résultats et ceux de MILLER et WILKINS relatifs au pentahydrate. Une absorption dans la région de 1600 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de valence de l'eau, se manifeste en particulier dans les deux cas.

MILLER et WILKINS trouvent dans la région de 3300 cm^{-1} que nous n'avons pas explorée, des bandes caractéristiques des vibrations de valence de l'eau.

Le spectre du séléniate de cuivre monohydraté que nous avons obtenu présente également deux bandes d'absorption dans la région de 3200 cm^{-1} tandis que la bande obtenue vers 1675 cm^{-1} est très faible. L'absence presque complète de bandes de l'eau à 1600 cm^{-1} semble bien indiquer que le séléniate est du même type que les sulfates monohydratés étudié par LENDORMY [116].

Nous ne retrouvons pas, dans le spectre du séléniate de cuivre anhydre, d'absorption dans cette dernière région.

TABLEAU XC

Bandes d'absorption infrarouge du séléniate de cuivre
(nombre d'ondes en cm^{-1})

$\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$ (MILLER et WILKINS)	$\text{CuSeO}_4, 5 \text{ OH}_2$	$\text{CuSeO}_4\text{OH}_2$	CuSeO_4 anhydre
3390 (F)	pas exploré	3318	pas exploré
3220	»	3196	»
1600 (m)	1630 (f)	1675 (t f)	1125
922 (m)	1587 (aF)	912	944
858 (F)	1045	895	910
770 (m)	929	843	894
	867	817	862
	852	770	840
	777		827
			782
430	pas exploré	470	pas exploré
410	»	393	»
	»	372	»
	»	372	»
	»	349	»
	»	335	»
	»	326	»
	»	302	»

F = fort m = moyen f = faible tf = très faible.

Les trois sélénates de cuivre étudiés présentent une forte absorption dans la région $930\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par DUVAL et LECOMTE à propos d'autres sélénates qui sont très absorbants dans cette zone.

CONCLUSION

Consacrée à la comparaison des divers sélénates et sulfates de cuivre, la présente étude confirme, d'une manière générale, l'analogie classique entre le sélénium et le soufre.

Toutefois, si le séléniate pentahydraté $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en jolis cristaux bleus ressemble à s'y méprendre au sulfate correspondant, si leurs solutions aqueuses présentent qualitativement, comme nous l'avons reconnu, d'étroites ressemblances quant aux variations de leurs caractéristiques physico-chimiques ou leur comportement vis-à-vis de la soude par exemple, leur différenciation quantitative n'avait pas été jusqu'alors nettement précisée.

La première partie de ce travail a donc permis pour commencer l'établissement de tables précises, de relations mathématiques et de représentations graphiques concernant successivement :

- (a) la densité des solutions aqueuses des sels considérés,
- (b) leur indice de réfraction,
- (c) la variation de concentration des solutions saturées en fonction de la température,
- (d) leur viscosité,
- (e) leur réaction ionique, c'est-à-dire leur pH pour différentes forces ioniques et la détermination consécutive de la variation de leur degré d'hydrolyse en fonction de la température,
- (f) leur conductivité équivalente.

Dans la seconde partie, après une revue bibliographique des travaux modernes concernant les « sels basiques » et notamment les belles recherches de GELOSO et DESCHAMPS, puis de CHARRETON, nous avons retenu de ces auteurs la notion d'indice de basicité pour

désigner commodément le nombre de molécules d'hydroxyde unies à une mole de sel neutre et nous nous sommes attachée à l'étude expérimentale du pH des solutions de séléniate de cuivre au cours de leur alcalinisation par la soude titrée.

Rejetant délibérément la méthode des restes qui aurait permis, certes, d'établir la composition des précipités avec une grande précision, mais dont l'insuffisance eut été notoire pour déceler des formes instables, nous avons fait choix de la conductimétrie et de la potentiométrie.

Les déterminations de l'indice (a) de basicité ont d'abord porté sur des solutions non vieilles, conservées soit à l'air libre, soit sous atmosphère d'azote, puis sur des solutions vieilles.

Une fois de plus, nous avons observé la lenteur d'établissement des équilibres, lenteur justifiant que plusieurs de nos essais portent sur des temps de conservation dépassant une année.

Les seules formes identifiées avec certitude au cours de ces précipitations furent les séléniates dibasique CuSeO_4 , 2 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et tribasique CuSeO_4 , 3 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pour chacun desquels nous avons pu calculer pour la première fois les produits de solubilité, à savoir $S_2 = 1 \cdot 10^{-16}$ pour le sel dibasique et $S_3 = 0,6 \cdot 10^{-17}$ pour le sel tribasique.

Chemin faisant, l'application de la méthode de SINGLEY et CARRIEL de précipitation des sels basiques à pH constant nous a laissé entrevoir un sel très basique CuSeO_4 , 8 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui serait à rapprocher de certains sulfates également très basiques notamment du sulfate CuSO_4 , 9 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_2O de MONDAIN-MONVAL et BLOY. Cette même méthode en tout cas nous a permis de confirmer la stabilité du sel tribasique dans l'intervalle de pH compris entre 6 et 8 pour une molarité de CuSeO_4 comprise entre $1,6 \cdot 10^{-3}$ et $1,58 \cdot 10^{-2}$.

L'étude par voie conductimétrique des séléniates basiques de cuivre, valable dans les conditions préconisées par DESCHAMPS, a confirmé l'existence du séléniate tribasique précédemment déduite des mesures potentiométriques, mais, là encore, l'influence du facteur temps n'est pas moindre que celle des facteurs concentration et température.

Le chapitre VI de la seconde partie, relatif à l'influence du vieillissement sur le volume apparent des précipités de séléniates basiques de cuivre, a montré pour sa part que la variation (diminution) maximale du volume apparent correspondait à la valeur $a=1,5$ c'est-à-dire à l'existence du sel tribasique.

Quant au chapitre VII, il décrit quelques études, selon une méthode préconisée par CHARRETON, de la concentration en ions séléniques et en ions cuivre du milieu, non plus dans les précipités, mais dans les solutions surnageantes. Cette méthode, qui suppose seule-

ment ici la possibilité de microdosages de sélénium et de cuivre, confirme d'une façon générale les résultats de la potentiométrie. Elle montre en outre l'importance de la concentration initiale en séléniate CuSeO_4 ; c'est ainsi qu'en rendant possible cette constatation que les variations de concentration de l'anion SeO_4^{--} et du cation Cu^{++} dans la solution surnageante sont corrélatives, la concentration minimale en SeO_4^{--} correspondant à la disparition de Cu^{++} , elle permet de déceler la formation d'un sel basique dans les solutions de concentration supérieure ou égale à $9,2 \cdot 10^{-2}$ mole de CuSeO_4 par litre et celle d'un dérivé tribasique dans les solutions de concentration inférieure ou égale à $2,45 \cdot 10^{-2}$ mole.

La conclusion de chacune de ces études partielles a été proposée dans le texte même du présent mémoire avec les précisions nécessaires, les facteurs de variation concernant, comme on l'a vu, tantôt la concentration, tantôt pour une même concentration la température de la solution (en principe de 20 à 50 °C). Il ne saurait être question d'énoncer à nouveau ces conclusions.

On retiendra cependant les points suivants :

1^o) Dans des conditions expérimentales identiques de concentration ou de température, les résultats (densité, indice de réfraction, viscosité relative) obtenus avec le séléniate sont plus élevés que ceux fournis par le sulfate. Par contre, la solubilité du séléniate est plus faible tandis que les pH de leurs solutions aqueuses sont du même ordre.

2^o) Il semble bien que les solutions aqueuses de séléniate de cuivre présentent une stabilité moins grande que celles de sulfate, l'apparition d'un précipité vert clair dans les premières à partir de 60 °C et pour des concentrations comprises entre $1,25 \cdot 10^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-3}$ équivalents-grammes par litre ne s'observe pas chez les secondes à une température aussi basse.

3^o) L'étude, assez longue, de la réaction ionique des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre a permis le calcul des constantes d'hydrolyse à force ionique variable ou constante et les résultats expérimentaux peuvent être interprétés en admettant la formation, quel que soit l'anion (SeO_4^{--} ou SO_4^{--}), d'ions basiques de cuivre de deux sortes, à savoir d'abord un ion « bicondensé » $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}$ puis, par dilution un ion plus simple $\text{Cu}(\text{OH})^+$.

L'analyse directe des précipités eux-mêmes confirme pour les solutions concentrées ou, au contraire, très diluées les résultats donnés par les méthodes conductimétrique et potentiométrique à savoir la formation initiale d'un sel dibasique dans le premier cas et d'un sel tribasique dans le second, alors qu'en solution moyennement diluée voisine de $2,5 \cdot 10^{-2}$ M les résultats ne sont pas aussi conver-

gents. Il est intéressant de souligner que selon les zones de concentrations initiales considérées, telle méthode convient ou ne convient pas pour tirer telle conclusion : la conductimétrie par exemple permet de déceler ici un sel basique tandis que, par les autres méthodes, seul le sel tribasique serait révélé.

La comparaison de nos résultats avec les données de la littérature relatives aux sulfates basiques de cuivre montre que le séléniate dibasique se manifeste à des concentrations plus faibles que le sulfate. Ainsi par conductimétrie HEUFEL obtient encore le sel tribasique pour des concentrations 1/30 à 1/2 molaire en sulfate tandis que dès la concentration $2,5 \cdot 10^{-2}$ molaire nous voyons apparaître le séléniate dibasique ; de même par potentiométrie à des concentrations sensiblement décimolaires WEISER observe la formation de sulfate tribasique alors que nous notons celle du séléniate dibasique.

Enfin, dans une troisième partie, notre étude générale du séléniate de cuivre a pu être complétée grâce à la collaboration du Laboratoire de recherches microanalytiques du C.N.R.S. par :

1° l'étude thermogravimétrique de la pyrolyse du pentahydrate $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

2° la détermination du spectre d'absorption infrarouge de ce même sel, du monohydrate et du sel anhydre lui-même selon les techniques personnelles et les interprétations de LECOMTE et DUVAL.

Le lecteur trouvera dans les chapitres I, II et III les renseignements concernant ces mesures. Les zones de stabilité thermique sont par conséquent désormais précisées pour le séléniate comme pour le sulfate et les caractéristiques du spectre infrarouge du séléniate rappellent d'une manière suffisamment étroite celles du spectre de son homologue pour que l'on puisse présumer une analogie de structure spatiale sur laquelle nous n'avons pu, jusqu'à présent du moins, nous étendre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. GENOIS. — *Thèse Pharmacie (Université)*, Montpellier, 1945, p. 20
- [2] H. COLLET. — *Thèse Sciences phys.*, Alger, 1950, p. 18.
- [3] *Union internationale de Chimie pure et appliquée. Section de Chimie inorganique, Nomenclature de Chimie minérale* 1957, Butterworths scientific publications, London, 1959, page 19.
- [4] J.J. BERZELIUS. — *Traité de chimie* traduit par A.J.L. JOURDAN sur des manuscrits inédits de l'auteur et sur la dernière édition allemande I, Didot, éditeurs, Paris, 1829.
- [5] MEYER-MOLDENHAUER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1931, **116**, 198.
- [6] S.Y. TYREE Jr et G.G. MARVIN. — *Inorganic Syntheses*, 1^{re} édition, Mac Graw Hill, New-York, 1950, **III**, p. 127.
- [7] R. DOLIQUE. — *Ann. chim. anal.*, 1936, **18**, 313, et *Bull. Soc. chim.*, 1942, **9**, 820.
- [8] A. LASSIEUR. — *Electroanalyse rapide*, 1^{re} édition, Les Presses universitaires de France, Paris, 1927, p. 81.
- [9] A. KLEIN. — *Ann. chim.*, 1940, **14**, 296.
- [10] G.B. MACALPINE et L.O. SAYCE. — *J. Chem. Soc.*, 1932, **1**, 1560.
- [11] CORNEC. — *Revista Caliche*, 1924, et CORNEC et COTTET. — *Bull. Soc. chim.*, 1924, **35**, 682.
- [12] H. HERING. — *Bull. Soc. chim.*, 1947, **M**, 333.
- [13] *Ibid.* [9], 266.
- [14] M. BOLL et P. BAUD. — *Memento du chimiste*, 2^e édition, Dunod, Paris, 1942, **I**, p. 550.
- [15] *International critical Tables*, Mc Graw Hill, New-York et Londres, 1928, **III**, p. 67.
- [16] C. CHARPY. — *Ann. Chim. Phys.*, [6], 1093, **29**, 61.
- [17] *Ibid.* [16], 50.
- [18] *Ibid.* [14], p. 586 et *ibid.* [15], p. 81 et 82.
- [19] GMELIN, — *Handbuch anorg. Chem.*, **22**³, p. 795.
- [20] *Ibid.* [14], p. 591 et *ibid.* [15], p. 81 et 82.
- [21] *Ibid.* [15], p. 64 et 65.
- [22] *Ibid.* [16], 23 à 28.
- [23] *Ibid.* [16], 40.

- [24] *Ibid.* [9], 262-317.
- [25] CHUNG-HSI KAO et TSING-LIEN CHANG. — *Science Repts. Natl. Tsing Hua Univ.*, Ser A, 1940, **4**, 155-8.
- [26] R. METZNER. — *Ann. Chim. Phys.*, 1898, **54**, 127.
- [27] E. RUFENER. — *La mise en équation des résultats d'expérience*, 2^e édition, Dunod, Paris, 1951.
- [28] A. MERLAND. — *C. R.* 1948, **227**, 189.
- [29] C. CHENEVEAU. — *Thèse Sciences, phys.*, Paris, 1907.
- [30] *Ibid.* [9], 297.
- [31] *Ibid.* [25], 157.
- [32] *Ibid.* [9], 268.
- [33] *Ibid.* [25], 155.
- [34] R. METZNER. — *C. R.*, 1898, **127**, 54-7.
- [35] A. KLEIN. — *Ibid.* [9], 316, et *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1940, p. 57.
- [36] J. GENOIS. — *Thèse Pharmacie (Université)*, Montpellier, 1945, p. 33
- [37] R. METZNER. — *Thèse Sciences phys.*, Paris, 1898, p. 13-4.
- [38] *Ibid.* [8], 295.
- [39] ETARD. — *C. R.*, 1887, **104**, 1615.
- [40] P. PASCAL et G. DUPONT. — *Constantes physico-chimiques*, 1^{re} édition, *Techniques de l'Ingénieur*, **K. 630-4**, 21, rue Cassette, Paris (6^e), 1955.
- [41] R. LACOMBE. — *Thèse Pharmacie (Université)*, Montpellier, 1956, p. 23.
- [42] P. PASCAL. — *Traité de chimie minérale*, Masson, Paris, 1^{re} édition, 1931, **I**, p. 137-142.
- [43] *Ibid.* [14], **I**, p. 611.
- [44] E. GRUNEISEN. — *Wiss Abh. Phys. Techn. Reichsan.* **4**, 1905, p. 151 et 237, cité par H. FALKENHAGEN, *Electrolytes*, Alcan, Paris, 1934, p. 256.
- [45] JONES et DOLE. — *J. am. Chem. Soc.*, **51**, 1929, 250, cité par H. FALKENHAGEN, *Electrolytes*, Alcan, Paris 1934, p. 257.
- [46] H. FALKENHAGEN. — *Electrolytes*, Alcan, Paris, 1934, p. 258.
- [47] DEBYE et HUCKEL. — Cités par H. FALKENHAGEN, *Electrolytes*, Alcan, Paris, 1934, p. 112.
- [48] G. SUTRA. — *J. Chim. phys.*, 1946, **43**, 292.
- [49] E. DARMOIS. — *J. Chim. phys.*, 1946, **43**, 15.
- [50] *Ibid.* [48], 300.
- [51] ASMUS. — *Z. Phys.*, 1938, **108**, 491.
- [52] *Ibid.*, [48], 305.
- [53] *Ibid.* [48], 299.
- [54] ONSAGER. — *Physik. Z.*, 1927, **28**, 277.
- [55] C.W. DAVIES. — *J. chem. Soc.*, 1930, **141**, 2410 et 2421.
- [56] *Ibid.* [48], 193 et 195.
- [56 bis] M. DUPIN. et C. COURTIV. — *C. R.* 1964, **259**, 349-351.
- [57] *Ibid.* [15], 1929, **111**, p. 13 à 19.
- [58] E. HATSCHEK. — G. Bell and Sons Ltd, London, 1928, p. 122.
- [59] J. BYE. — *Bull. Soc. chim.*, 1942, 360.
- [60] J. FAUCHERRE. — *Ibid.* [59], 1953, 1122-1126.
- [61] J. FAUCHERRE. — *Ibid.* [59], 1954, 128-142 et 1954, 253-267.

- [62] Appareil Titriskop E 166 de la Société anonyme Metrohm, à Herisau (Suisse).
- [63] J.A. CRANSTON et H.F. BROWN. — *J. roy. tech. Coll.*, Glasgow, 1937, 4, 54.
- [64] O'SULLIVAN. — *Trans. Faraday, Soc.*, 1925, 21, 319.
- [65] HUGHES. — *J. chem. Soc.*, 1928, 491.
- [66] H. GUIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1949, 203.
- [67] H. GUIER. — *Ibid.* [66], 1948, 26-31, et 1949, 688.
- [68] K.J. PEDERSEN. — *D. Kgl. Dansk Vid. Selsk.*, XX, 1943, 7, cité par M. GELOSO et P. DESCHAMPS, *Anal. chim. Acta*, 1952, 7, 14.
- [68 bis] H. HAGISAWA. — *Sci. pap. Inst. phys. Chem. Research*, 35, Nr 886 / 92, cité par F. ACHENZA, *ibid.* [68 ter].
- [68 ter] F. ACHENZA. — *Annali di Chimica*, 1964, 54, 240-245.
- [69] V. CHARLES. — *Vocabulaire de Chimie physique et de chimie nucléaire*, Dunod, Paris, 1951, p. 63.
- [70] P. PASCAL. — *Chimie générale. L'individu physico-chimique*, Paris, 1951, p. 304-305.
- [71] R. AUDUBERT. — *Les ions en solution. Equilibres électro-chimiques*, Presses universitaires de France, Paris, 1955, p. 106-107.
- [72] E. DARMOIS et G. DARMOIS. — *Electrochimie théorique*, 1960, Masson, Paris, p. 7-8.
- [73] G. BRUHAT. — *Cours de physique générale*, 7^e édition entièrement remaniée par G. GOUDET, Masson, Paris, 5^e édition, 1959, p. 229-268.
- [74] G. CHARLOT. — *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris, 4^e édition, 1961, p. 415-416.
- [75] P. COLMANT. — *Chimie générale et abrégé de chimie minérale*, Masson, Paris, 1960, p. 328.
- [76] A. BRUYLANT, J.C. JUNGERS, et J. VERHULST. — *Chimie générale, Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1961, p. 386-387-463.
- [77] H. FAHLKENHAGEN. — *Ibid.* [44], p. 84-85.
- [78] H.A. STROBEL. — *Les méthodes physiques en chimie*, Masson, Paris, 1962, p. 280-363.
- [79] Conductomètre Metrohm E 182 à Herisau (Suisse).
- [80] KOHLRAUSCH et HOLBORN. cités par P. PASCAL, *ibid.* [70], p. 306.
- [81] G. SUTRA. — *Ibid.* [48], 194-195.
- [82] M. GELOSO et P. DESCHAMPS. — *Anal. chim. Acta*, 1952, 7, 1-15.
- [83] J. FAUCHERRE. — *Bull. Soc. chim.*, 1953, 20, 1117.
- [84] FEITKNECHT. — *Helv. Chim. Acta*, 1945, 28, 1454.
- [85] *Ibid.* [84], 1949, 32, 1639.
- [86] *Ibid.* [84], 1930, 13, 22.
- [87] *Ibid.* [84], 1933, 16, 427.
- [88] A.K. DEY et GHOSH. — *J. indian chem. Soc.*, 1947, 24, 181.
- [89] *Ibid.* [82] et *C. R.*, 1947, 224, 1163
- [90] *Ibid.* [82], 9 et 10.
- [91] J.L. PROUST. — *Ann. chim.*, 1800, 32, 26.
- [92] FONZES-DIACON. — *Bull. Soc. chim.*, 1914, 15, 723.
- [93] O. BINDER. — *Ann. Chim.*, 1936, 5, 351, 368, 374 et 382.
- [94] H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN et E.L. COOK. — *J. am. chem. Soc.*, 1942, 64, 503.

- [95] M.L. BROUTY. — *C. R.* 1944, **218**, 931.
- [96] BARUN CHANDRA HALDAR. — *J. indian chem. Soc.*, 1946, **XXIII**, 153.
- [97] CARRIÈRE, H. GUITER et PORTAL. — *Bull. Soc. chim.*, 1946, **13**, 396.
- [98] MONDAIN-MONVAL et BLOY. — *C. R.*, 1947, **225**, 2, 122.
- [99] M. GELOSO et P. DESCHAMPS. — *C. R.*, 1947, **224**, 1, 1164. et *Anal. chim. Acta*, 1952, **7**, 127-140.
- [100] P. DESCHAMPS. — *C. R.*, **226**, 1, 1948, 179.
- [101] J. HEUBEL. — *Thèse Sciences physiques*, Paris, 1948, p. 22.
- [102] R. NASANEN et V. TAMMINEN. — *J. am. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1994.
- [103] G.M. SCHWAB et K. POLYDOROPOULOS. — *Z. anorg. Chemie* 1953, **274**, 241.
- [104] P. DESCHAMPS. — *Bull. Soc. chim.*, 1954, **21**, 454.
- [105] BOGDAN. — *Bull. Soc. chim.*, 1893, 3, 9, 584.
- [106] METZNER. — *C. R.*, 1898, **127**, 54.
- [107] A. BARONI. — *Gazz. chim. ital.*, 1942, **72**, 19-22.
- [108] PELIGOT. — *C. R.* 1861, **53**, 209.
- [108 bis] J. GAUTHIER. — *C. R.*, 1959, **248**, 3170-3172.
- [109] B. CHARRETON. — *Bull. Soc. chim.*, 1956, 323.
- [110] W.J. SINGLEY et J.T. CARRIEL. — *J. am. chem. Soc.*, 1953, **75**, 778.
- [111] *Ibid.*, 109, 347.
- [112] J. BYE. — *Bull. Soc. chim.*, 1947, **14**, 198-200.
- [113] G. CHARLOT et R. GAUGUIN. — *Les méthodes d'analyse des réactions en solution*, Masson, Paris, 1951, p. 215-216.
- [114] P. DESCHAMPS. — *Comptes rendus du congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements tenu à Toulouse en 1953. Section des sciences*, p. 347-353.
- [115] S. PERAHLA. — *Thèse Pharmacie (Université)*, Montpellier, 1942, n° 292.
- [115 bis] P. MEUNIER. — *C. R.*, 1935, **201**, 1250 ; *Ann. des Ferment.*, 1936, **2**, 278, et *Bull. Soc. chim. biol.*, **XIX**, 113-118.
- [116] N. LENDORMY. — *Chim. anal.*, 1962, **44**, 255.
- [117] J. LECOMTE. — *Handbuch der Physik*, **XXVI**, Springer-Verlag, Berlin, 1958, page 696.
- [118] C. DUVAL. — *Inorganic thermogravimetric analysis*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1953.
- [119] L.M. DENNIS et J.P. KOHLER. — *J. am. chem. Soc.*, 1919, **41**, 956.
- [120] C. MALARD. — *Bull. Soc. chim.*, 1961, **29**, 2296.
- [121] N.M. SELIVANOVA, A.I. MAIER et K.K. SAMPLAVSKAYA. — *Zh. Neorgan. Khim.*, 1962, **7**, 1074.
- [122] R. DOLIQUE. — *Bull. Soc. chim.*, 1938, **5**, 1263.
- [123] C. DUVAL. — *Inorganic thermogravimetric analysis*, Elsevier, Pub. Co., 2^e édition, Amsterdam, 1963, pages 80-83.
- [124] G. PANNETIER, J. GUENOT et J.M. MANOLI. — *Bull. Soc. chim.*, 1964, 2828.
- [125] MILLER et WILKINS. — *Anal. chem.*, 1952, **24**, 1253.
- [126] F.A. MILLER, G.L. CARLSON, F.F. BENTLEY, et W.H. JONES — *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 135.
- [127] C. DUVAL et J. LECOMTE. — *Z. Elektrochimie*, 1960, **64**, 582-586.

TABLE DES MATIÈRES

	<i>Pages</i>
Avant-propos	7
Introduction	9

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE COMPARATIVE DES SOLUTIONS DE SÉLÉNIATE ET DE SULFATE DE CUIVRE DE 20 A 50 °C

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE	13
I — Terminologie	13
II — Technique de préparation des sels	15
III — Dosages	16
IV — Techniques générales de préparation des solutions	17
CHAPITRE II. — Étude densimétrique des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre entre 20 et 50 °C	19
A — Mesure de la densité	19
B — Densité des solutions en fonction de la concentration à température constante	20
C — Densité des solutions saturées de séléniate de cuivre en fonction de la température	29
CHAPITRE III. — Étude réfractométrique des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre entre 20 et 50 °C	33
A — Exposé de la technique	33
B — Indice de réfraction des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre en fonction de la concentration	33
C — Indice de réfraction des solutions saturées de séléniate de cuivre en fonction de la température	38

CHAPITRE IV. — Étude de la concentration des solutions saturées de séléniate de cuivre et de sulfate de cuivre	41
A — Exposé des techniques	41
B — Résultats expérimentaux	41
C — Traduction des résultats	43
CHAPITRE V. — Étude viscosimétrique des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre	51
A — Exposé de la technique	51
B — Résultats expérimentaux	53
C — Traduction des résultats	56
D — Comparaison de nos résultats et des travaux antérieurs ...	64
CHAPITRE VI. — Étude de la réaction ionique des solutions aqueuses de séléniate et de sulfate de cuivre	71
A — Méthode utilisée	71
B — Exposé de la technique	73
C — Résultats expérimentaux	74
D — Variation du degré d'hydrolyse en fonction de la dilution	80
E — Discussion des résultats	82
CHAPITRE VII. — Étude conductimétrique des solutions aqueuses de séléniate et de sulfate de cuivre	89
I — Étude conductimétrique comparée des solutions de séléniate et de sulfate de cuivre à 25 °C	89
— Exposé de la technique	91
— Résultats expérimentaux	91
— Discussion des résultats	93
— Confrontation de nos résultats avec les données de la littérature	93
II — Étude conductimétrique des solutions de séléniate de cuivre en fonction de la température	94

DEUXIÈME PARTIE

SÉLÉNIATES BASIQUES DE CUIVRE

CHAPITRE I. — Introduction	99
A — Généralités sur les sels basiques	99
B — But des travaux entrepris	101
CHAPITRE II. — Étude bibliographique des sulfates et séléniates basiques de cuivre	103
A — Sulfates basiques de cuivre	103
B — Séléniates basiques de cuivre	107

CHAPITRE III. — Étude expérimentale personnelle du pH des solutions de séléniate de cuivre au cours de l'alcalinisation par la soude titrée	109
Introduction	109
Mode opératoire	111
A — Solutions non vieilles	111
a) Mesures à l'air libre	112
1 ^o Solutions diluées	112
2 ^o Solutions concentrées	114
b) Mesures sous atmosphères d'azote	118
1 ^o Solutions diluées	118
2 ^o Solutions concentrées	122
B — Solutions vieilles	123
I — Mesures sous atmosphère d'azote de solutions diluées	123
II — Mesures à l'air libre de solutions concentrées	132
C — Interprétation des résultats	165
CHAPITRE IV. — Etude expérimentale personnelle des solutions de séléniate de cuivre par précipitation de sels basiques à pH constant (solutions diluées)	145
CHAPITRE V. — Etude expérimentale personnelle des solutions de séléniates basiques de cuivre par conductimétrie	155
A — Conductimétrie des séléniates basiques de cuivre en fonction de la quantité d'alcali ajoutée	183
B — Influence de la température sur la conductivité des solutions de séléniate basique de cuivre pour une quantité d'alcali donnée	198
CHAPITRE VI. — Influence du vieillissement sur le volume apparent des précipités de séléniate basique de cuivre	169
CHAPITRE VII. — Etude de la concentration en ions séléniate et en ions cuivre de la solution surnageante des solutions de séléniates basiques de cuivre	175
A — Solutions concentrées	209
B — Solutions diluées	224
CHAPITRE VIII. — Analyse des précipités	193

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE COMPARATIVE DU SÉLÉNIATE DE CUIVRE ET DU SULFATE DE CUIVRE PAR THERMOGRAVIMÉTRIE ET SPECTROGRAPHIE D'ABSORPTION INFRAROUGE

CHAPITRE I. — Généralités — Techniques employées	199
A — Préparation du séléniate de cuivre pentahydraté	200
B — Thermogravimétrie	200
C — Spectrographie d'absorption infrarouge	200

CHAPITRE II. — Etude thermogravimétrique du séléniate de cuivre et comparaison avec le sulfate correspondant	201
I — Etude bibliographique	201
II — Etude expérimentale personnelle	203
III — Etude comparative des divers travaux et discussion	205
CHAPITRE III. — Spectrométrie d'absorption infrarouge du séléniate de cuivre. Comparaison avec le sulfate	211
CONCLUSION	215
BIBLIOGRAPHIE	219
Table des matières	223

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

VU et permis d'imprimer :
Montpellier, le 16 juillet 1965.

Le Recteur
de l'Académie de Montpellier :
G. RICHARD.

VU et approuvé :
Montpellier, le 13 juillet 1965.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences :
B. CHARLES.

